



**SKRIPSI-TK091383**

**PEMBUATAN GLUKOSA DARI ONGGOK (LIMBAH  
TAPIOKA) DENGAN METODE SONIKASI DAN  
HIDROTERMAL**

**Oleh:**

**Rendy Dwi Marta Cahya**

**Sonny Cahyadi**

**NRP : 2312 106 011**

**NRP : 2312 106 014**

**Dosen Pembimbing:**

**Dr.Ir. Sumarno, M.Eng**

**NIP. 1964 06 08 1991 02 1001**

**Hikmatun Ni'mah, ST., MS., Ph.D**

**NIP. 1984 10 10 2009 12 2006**

**JURUSAN TEKNIK KIMIA**

**FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI**

**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**

**SURABAYA**

**2015**



**SKRIPSI-TK141581**

**Glucose Manufacture From Onggok (Waste Tapioca) With  
Sonication Method And Hydrothermal**

**Rendy Dwi Marta Cahya**

**NRP : 2312 106 011**

**Sonny Cahyadi**

**NRP : 2312 106 014**

**Academic Advisor:**

**Dr.Ir. Sumarno, M.Eng**

**NIP. 1964 06 08 1991 02 1001**

**Hikmatun Ni'mah, ST., MS., Ph.D**

**NIP. 1984 10 10 2009 12 2006**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2015**

## LEMBAR PENGESAHAN

### Pembuatan Glukosa dari Onggok (Limbah Tapioka) dengan Metode Sonikasi dan Hidrotermal

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik pada  
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh :

<b>Rendy Dwi Marta Cahya</b>	<b>2312 106 011</b>
<b>Sonny Cahyadi</b>	<b>2312 106 014</b>

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng  
(Pembimbing I)
2. Hikmatun Ni'mah, ST., MS., Ph.D  
(Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA  
(Penguji I)
4. Dr. Yeni Rahmawati, ST., M.T.  
(Penguji II)
5. Prida Novarita T., ST., M.T.  
(Penguji III)



## **PEMBUATAN GLUKOSA DARI ONGGOK (LIMBAH TAPIOKA) DENGAN METODE SONIKASI DAN HIDROTERMAL**

**Nama/NRP** : 1. Rendy Dwi Marta Cahya  
(2312 106 011)  
2. Sonny Cahyadi  
(2312 106 014)

**Jurusan** : Teknik Kimia FTI-ITS

**Dosen pembimbing** : 1. Dr.Ir.Sumarno, M.Eng  
2. Hikmatun Ni'mah, ST, MS, Ph.D

### **ABSTRAK**

Onggok (*tapioca residue*) merupakan limbah padat yang dihasilkan dari limbah industri tepung tapioka. Komponen penyusun onggok adalah pati, lignin, selulosa, dan hemiselulosa. Onggok memiliki potensi yang besar jika dimanfaatkan untuk industri glukosa. Salah satu alternative pada degradasi selulosa dapat menggunakan metode hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi. Proses pada kondisi ini dapat mengubah onggok menjadi beberapa produk seperti oligosakarida, glukosa, fruktosa, dan lain sebagainya Tujuan dari penelitian ini adalah pembuatan glukosa dari onggok dengan menggunakan metode sonikasi dan hidrotermal. Penelitian ini diawali dengan membuat campuran onggok dalam aquades dengan konsentrasi 20g/L. Setelah itu, melakukan proses sonikasi pada suhu 40 °C dengan variasi waktu 20, 30, 40, 50 dan 60 menit dan hidrotermal dengan suhu 120 °C. Penelitian ini diawali dengan membuat campuran selulosa 20 g/L). Lalu memasukkan campuran dalam suatu reaktor hidrotermal dengan volume campuran sebanyak 16 ml. Reaktor kemudian diberi tekanan gas N<sub>2</sub> sebesar 100 dan 150 bar

dan memasukkan reaktor ke dalam pemanas sesuai dengan variabel suhu dan waktu yang ditentukan. Kemudian menghentikan reaksi dengan cara mendinginkan reaktor secara mendadak dalam air dingin. Selanjutnya mengambil sampel untuk dianalisa. Produk padatan dianalisa dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscop* (SEM). Dari analisa XRD didapatkan penurunan kristanilitas dari 11.32% menjadi 3.75% untuk onggok setelah mengalami sonikasi, 2.01% setelah proses hidrotermal, dan untuk kombinasi sonikasi hidrotermal 100 bar dan 150 bar sebesar 1.49% dan 1.37% untuk mengetahui kadar glukosa yang dihasilkan. Dari analisa SEM (*Scanning Electron Microscopy*) terjadi perubahan struktur morfologi dari onggok baik setelah mengalami sonikasi, hidrotermal, dan kombinasi sonikasi dan hidrotermal. Sedangkan sampel liquid dianalisa dengan reagen *3,5-dinitrosalicylic acid* (DNS) untuk menunjukkan konsentrasi glukosa. Konsentrasi glukosa tertinggi terdapat pada proses hidrotermal dengan waktu 50 menit 4,090128 mg/ml

**Kata kunci : onggok, pati, selulosa, sonikasi, hidrotermal, glukosa**

# **Glucose Manufacture From Onggok ( Waste Tapioca ) With Sonication Method And Hydrothermal**

**Name/NRP** : 1. Rendy Dwi Marta Cahya  
(2312 106 011)  
2. Sonny Cahyadi  
(2312 106 014)  
**Departement** : Teknik Kimia FTI-ITS  
**Academic Advisor** : 1. Dr.Ir.Sumarno, M.Eng  
2. Hikmatun Ni'mah, ST, MS, Ph.D

## **ABSTRACT**

Cassava (tapioca residue) is a solid waste generated from industrial waste tapioca flour. Components of cassava starch, lignin, cellulose, and hemicellulose. Cassava has an enormous potential if used for industrial glucose. Glucose can be formed from the hydrolysis process cassava by using water under conditions of sub / supercritical. The purpose of this study is the manufacture of glucose from cassava using sonication. This study begins with a mixture of cassava in distilled water at a concentration of 20 g / L. After that, the process of sonication at 40 °C with a variation of 20, 30, 40, 50 and 60 minutes. Solid product was analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Liquid products were analyzed by analysis of ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis) to determine levels of glucose produced. Then inject into the hydrothermal reactor as a solution of 16 ml. The reactor was then pressurized N<sub>2</sub> gas at 100bar and 150 bar and insert into the heating reactor in accordance with the variable temperature and time specified. Then stop the reaction by

cooling the reactor suddenly in cold water. Furthermore, take samples for analysis. The solid product was analyzed dengan X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). From XRD analysis obtained kristanilitas decline of 11:32% to 3.75% for cassava solid waste after experiencing sonication, 2.01% after the hydrothermal process, and for the combination of sonication hydrothermal 100bar and 150bar at 1.49% and 1.37% to determine the amount of glucose produced. From the analysis of SEM (Scanning Electron Microscopy) changes in the morphology of cassava solid waste good structure after sonication process, hydrothermal, and the combination of sonication and hydrothermal. While the liquid sample analyzed by 3,5-dinitrosalicylic acid reagent (DNS) to indicate the glucose concentration. The best results obtained in the hydrothermal process with glucose concentration 4.090128 mg / ml.

**Kata kunci : *Tapioca Residu, Starch, Cellulose, Sonication, Hydrothermal, Glucose***

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Tuhan YME karena berkat Rahmat dan karunia-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan laporan tesis ini yang berjudul **"Pembuatan Glukosa Dari Onggok (Limbah Tapioka) Dengan Metode Sonikasi Dan Hidrotermal"** yang merupakan salah satu syarat kelulusan bagi mahasiswa pascasarjana Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.

Keberhasilan penulisan laporan tesis ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.
2. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M. Eng. selaku Dosen Pembimbing dan Kepala Laboratorium Teknologi Material atas bimbingan dan saran yang telah diberikan.



3. Bapak Setyo Gunawan, S.T, Ph.D dan Ibu dosen pengajar serta seluruh karyawan Jurusan Teknik Kimia.
4. Kedua orang tua dan keluarga saya yang telah banyak memberikan dukungan dalam penyelesaian laporan ini.
5. Seluruh anggota Laboratorium Teknologi Material yang telah membantu dan menemani selama di laboratorium.
6. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian laporan ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Semoga segala kebaikan dan keikhlasan yang telah diberikan mendapat balasan dari Tuhan YME. Penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhirnya semoga laporan ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi penulis dan pembaca khususnya.

Surabaya, 26 januari 2015

Penyusun

## DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	i
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL.....	x
BAB I PENDAHULUAN	
I.1. Latar Belakang.....	1
I.2. Perumusan Masalah.....	3
I.3. Tujuan Penelitian.....	4
I.4. Luaran Yang Diharapkan.....	4
I.5. Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
II.1. Onggok.....	5
II.1.1. Pati.....	5
II.1.2. Selulosa.....	7
II.1.3. Hemiselulosa.....	10
II.1.4. Lignin.....	10
II.2. Sonikasi.....	11
II.3. Hidrotermal.....	15
II.4. Air Subkritis.....	16
II.5. Glukosa.....	19
BAB III METODOLOGI PERCOBAAN	
III.1. Variabel Penelitian.....	21
III.2. Bahan yang Digunakan.....	22
III.2.1. Tahap Persiapan Bahan.....	22
III.3. Peralatan Penelitian.....	22
III.3.1. Sonikasi.....	22
III.3.1.1. Tahap Sonikasi.....	23
III.3.1.2. Diagram Proses.....	24
III.3.2. Hidrotermal.....	25
III.3.2.1. Tahap Hidrotemal.....	26
III.3.2.2. Diagram proses.....	27

III.4. Analisa Produk.....	28
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
IV.1. Onggok.....	29
IV.2. Degradasi Onggok Proses Sonikasi. ....	29
IV.3. Degradasi Onggok Proses Hidrotermal.....	31
IV.4. Kombinasi Proses Sonikasi dengan Proses Hidrotermal.....	33
IV.4. Analisa XRD.....	35
IV.5. Analisa SEM.....	37
<b>BAB V SARAN DAN KESIMPULAN</b>	
V.1. Kesimpulan.....	40
V.2. Saran.....	40

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel II.1</b>	Properti air pada berbagai kondisi.....	16
<b>Tabel III.1</b>	Variabel percobaan.....	21

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1</b>	Struktur Amilosa dan Amilopektin...	6
<b>Gambar II.2</b>	Mekanisme Degradasi Pati.....	7
<b>Gambar II.3</b>	Struktur Selulosa.....	7
<b>Gambar II.4</b>	Skema Degradasi Selulosa.....	9
<b>Gambar II.5</b>	Struktur Hemiselulosa.....	10
<b>Gambar II.6</b>	Struktur Lignin.....	11
<b>Gambar II.7</b>	Fenomena kavitasi dan <i>collapse</i> gelembung.....	13
<b>Gambar II.8</b>	Kavitasi akustik dalam cairan homogen.....	14
<b>Gambar II.9</b>	Grafik tekanan vs temperatur air.....	16
<b>Gambar II.10</b>	Pengaruh suhu terhadap disosiasi air...	18
<b>Gambar III.1</b>	Peralatan Sonikasi.....	22
<b>Gambar III.2</b>	Peralatan Hidrotermal .....	25
<b>Gambar III.3</b>	Penentuan Derajat Kristalinitas.....	28
<b>Gambar IV.1</b>	Larutan onggok (a) Sebelum sonikasi dan (b) Setelah sonikasi.....	30
<b>Gambar IV.2</b>	Hasil analisa UV-Vis pada proses sonikasi.....	31
<b>Gambar IV.3</b>	Hasil analisa UV-Vis pada proses hidrotermal 100 bar tanpa sonikasi.....	32
<b>Gambar IV.4</b>	Hasil analisa DNS, proses sonikasi 60 menit dengan hidrotermal 100 bar dan proses sonikasi 60 menit dengan hidrotermal 150 bar.....	34
<b>Gambar IV.5</b>	Hasil analisa XRD dari onggok.....	35
<b>Gambar IV.6</b>	Hasil analisa SEM dari onggok.....	38

## DAFTAR NOTASI

Simbol	Keterangan	Satuan
p	Tekanan	Bar
t	Waktu	menit
a	Bahan Awal	gram
b	Tahap 1	gram
c	Tahap 1	gram
d	Tahap 1	gram
e	Furnace	gram

## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **I.1. Latar Belakang**

Onggok merupakan limbah (residu) yang berasal dari pabrik tepung tapioka. Pemanfaatan onggok saat ini hanya sebatas bahan pakan ternak berkualitas rendah atau pupuk, atau dibiarkan membusuk. Pengembangan penggunaan onggok merupakan suatu langkah penting dan selangkah lebih maju dalam pemanfaatan umbi singkong yang lebih efisien. Onggok sendiri sebenarnya masih kaya akan kandungan bahan organik seperti pati, selulosa, hemiselulosa, dan sedikit lignin. Kandungan inilah yang dapat dimanfaatkan menjadi sumber glukosa baru.

Glukosa dapat didapatkan dari degradasi pati dan selulosa. Karena kandungan pati dan selulosa didalam onggok masih besar sekitar 45% dan 55%, maka memungkinkan untuk dimanfaatkan melalui proses lanjutan untuk menjadi produk yang lebih bernilai, seperti produksi glukosa. Penggunaan onggok sebagai bahan baku produksi glukosa lebih menguntungkan karena ketersediaanya melimpah dan dapat memecahkan masalah pembuangan limbah industry tersebut.

Beberapa metode yang sering digunakan dalam degradasi pati dan selulosa antara lain metode konvensional dengan Hidrolisis, microwave, dan sonikasi. Pada pati proses sonikasi dapat memecah dan merusak butiran pati akibat dari jatuhnya gelembung kavitasi yang menyebabkan tekanan tinggi dan kecepatan lokal tinggi di sekitar lapisan cairan, sehingga menyebabkan gaya gesek yang dapat merusak butiran pati (Jambrak et al., 2010). Sedangkan pada selulosa metode sonikasi sangat efisien dalam mengurangi ukuran material selulosa yang sangat kristal. Hal ini merupakan pengaruh dari pecahnya gelembung kavitasi yang terbentuk akibat gelombang ultrasonik, sehingga menimbulkan efek kimia dan fisika. Struktur selulosa terdiri atas daerah-daerah kristal dan amorf. (Pinjari dan Pandit 2010)

Sasaki, dkk. (1998) melakukan hidrolisis selulosa secara cepat dalam *supercritical water* (SCW) untuk mendapatkan glukosa, fruktosa, dan oligomer seperti *cellobiose*, *cellotriose*, dan lain-lain. Penelitian dekomposisi selulosa dilakukan dalam reaktor alir dengan range suhu 290°-400°C pada 25 MPa. Bahan yang dipakai yaitu *microcrystalline cellulose* dalam bentuk larutan (10% berat). Yield produk hidrolisis yang dihasilkan setelah dianalisa menggunakan HPLC mencapai 75%.

Sasaki, dkk (2000) melakukan hidrolisis selulosa pada kondisi subkritis dan superkritis air (25 MPa, 320-400°C, dan 0,05-10,0 s). Penelitian ini dapat diketahui bahwa pada kondisi subkritis, laju dekomposisi glukosa dan selobiosa lebih cepat dari pada laju hidrolisis selulosa. Sedangkan pada kondisi superkritis, laju hidrolisis selulosa meningkat drastis dan menjadi lebih cepat dari pada laju dekomposisi glukosa atau selobiosa. Hasil yang didapatkan yaitu pada suhu 400°C, yield produk hidrolisis sebesar 76,5% pada konversi selulosa hampir mencapai 100% dan lebih tinggi dari pada suhu 320 dan 350°C.

Hidrolisis pati singkong dalam pulp sebagian besar dilakukan menggunakan enzim atau proses asam. Namun hidrolisis juga dapat dicapai oleh proses lainnya, seperti hidrotermal atau hidrotermal dikombinasikan dengan proses enzimatik (Euis hermiati, dkk:2011).

Oleh karena itu, perlu dilakukan upaya untuk menghidrolisa onggok dengan metode yang efektif dan efisien untuk menghasilkan glukosa. Salah satu cara dengan melakukan degradasi onggok (pati dan selulosa) menggunakan metode sonikasi sebagai perlakuan awal dan proses lanjutan yaitu hidrotermal. Proses sonikasi dapat memberikan efek terhadap perubahan struktur pati dan selulosa, seperti ukuran dan derajat kristalinitas sehingga diharapkan dapat mempermudah degradasi dengan proses metode selanjutnya. Salah satu cara yang perlu dilakukan yaitu dengan melakukan degradasi selulosa menggunakan metode hidrotermal dengan gas penekan berupa N<sub>2</sub> dengan perlakuan awal sonikasi.



## **I.2. Perumusan Masalah**

Hidrolisa pati terjadi antara suatu reaktan pati dengan reaktan air. Reaksi hidrolisa pati banyak diaplikasikan secara komersial untuk memproduksi glukosa, sirup glukosa, dan maltodekstrin (Kusnandar, 2010). Proses hidrolisa pati dapat dijalankan dengan menggunakan katalisator bisa berupa enzim atau asam. Katalisator yang sering diaplikasikan dalam proses hidrolisa adalah katalisator asam. Jenis asam yang sering digunakan yaitu asam klorida asam sulfat, asam nitrat. Proses hidrolisa dapat berjalan dengan baik apabila menggunakan data kinetika yang tepat untuk mengendalikan produk yang dihasilkan. Sehingga diperlukan penelitian tentang kinetika reaksi hidrolisa pati menjadi glukosa.

Degradasi ongkok menjadi glukosa dapat dilakukan dengan cara sonikasi. Pemotongan poliglukosa dengan rantai bebas lebih mudah dilakukan daripada saat poliglukosa terikat dalam suatu ikatan struktur rantai yang kuat. Untuk itu struktur ongkok harus dirubah atau diuraikan dari struktur aslinya menjadi banyak rantai bebas atau dalam kondisi swelling. Berdasarkan hasil penelitian Pinjari dan Pandit (2010), keadaan ini dapat didekati dengan memberikan treatment awal dengan sonikasi. Dengan melakukan ultrasonic pada berbagai temperature dan waktu sonikasi, akan menyebabkan terbongkarnya struktur Kristal dan akan memproduksi banyak rantai bebas atau membuat selulosa menjadi swelling. Dengan demikian penguraian poliglukosa menjadi glukosa dengan cara hidrotermal pada berbagai kondisi operasi akan menjadi lebih mudah.

Selulosa merupakan ikatan rantai yang kuat dan sulit larut dalam air sehingga menjadi masalah dalam pengolahan selulosa untuk pemanfaatan yang efektif dan efisien. Oleh karena itu, selulosa perlu didegradasi menjadi oligomer dan glukosa agar memiliki nilai guna yang tinggi.

Pada proses sonikasi telah terbukti dapat menurunkan kristalinitas dan mengakibatkan terjadinya swelling. Penurunan kristalinitas menandakan bahwa daerah kristalin telah berubah

menjadi daerah amorf. Sedangkan ketika terjadi swelling, air akan berpenetrasi masuk kedalam bulk molekul pati dan selulosa, Dengan demikian, ketika proses hidrotermal maka akan mempermudah pati dan selulosa terpotong/terdegradasi menjadi oligomer dan monomer. Sehingga nantinya akan menghasilkan glukosa.

### **I.3. Tujuan**

1. Mempelajari pengaruh waktu ultrasonik terhadap konsentrasi glukosa yang dihasilkan.
2. Mempelajari pengaruh tekanan dan waktu hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi terhadap konsentrasi glukosa yang dihasilkan.

### **I.4. Luaran yang Diharapkan**

1. Penelitian ini diharapkan menjadi peluang untuk memproduksi senyawa berbasis onggok yang mempunyai nilai ekonomis tinggi sebagai produk lain yang pemanfaatannya lebih luas.
2. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pengembangan teknologi hidrolisa onggok sehingga dapat diterapkan dalam proses produksi skala besar.

### **I.5. Manfaat Program**

Manfaat dari penelitian ini adalah :

1. Penelitian ini diharapkan menjadi peluang untuk memproduksi senyawa berbasis glukosa yang mempunyai nilai ekonomis tinggi sebagai produk lain yang pemanfaatannya lebih luas.
2. Penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan kontribusi pengembangan metode menggunakan metode sonikasi sebagai perlakuan awal dilanjutkan proses hidrotermal untuk degradasi pati dan selulosa menjadi glukosa untuk dapat diterapkan dalam proses produksi berskala besar.

## **BAB II**

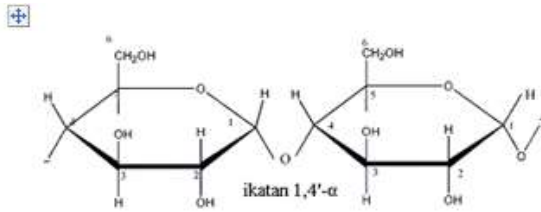
### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II.1. Onggok**

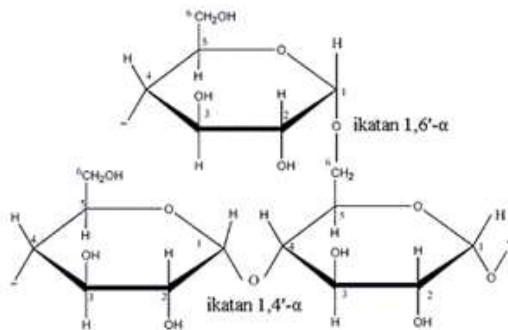
Onggok merupakan limbah padat dari pengolahan pati dalam industri tapioka. Biasanya dimanfaatkan sebagai pakan ternak atau menjadi kompos. Komposisi onggok yang sebagaimana dikemukakan peneliti dari Brazil (Nandy dkk,1995) dan china (Li dan Zhu, 2011) Onggok mengandung 45% pati, sementara itu serat 55%, yang terdiri dari selulosa, 38 % hemiselulosa dan 23% serta lignin sebesar 5%. Pengembangan limbah onggok terus dilakukan, antara lain oleh dengan melakukan konversi limbah onggok menjadi gula pereduksi dengan menggunakan metode enzimatis (Odunfa dan Shasore, 1987). Selain dengan metode enzimatis, metode lain yang sekarang dikembangkan adalah dengan menggunakan metode hidrotermal (air subkritis) yang lebih ramah lingkungan karena hanya menggunakan air sebagai pelarut.

##### **II.1.1. Pati**

Pati adalah golongan polisakarida yang terbentuk dari glukosa sebagai monomer dengan ikatan monomer adalah - 1, 4.Pati (amilum) pada tanaman digunakan sebagai penyimpan yang paling penting di alam.Pati terdapat di dalam sel dalam bentuk gumpalan besar atau granula (Lehninger 1982). Pati merupakan karbohidrat yang berasal dari hasil proses fotosintesis tanaman, disimpan dalam bagian tertentu tanaman dan berfungsi sebagai cadangan makanan yang tergolong dalam homopolimer glukosa dengan ikatan L-glikosidik. Pati terdiri dari dua fraksi,yaitu amilosa dan amilopektin (Soebagio dkk., 2009).Pati singkong dari tepung tapioka memiliki rasio 17% amilosa dan 83% amilopektin. Struktur amilosa dan amilopektin dapat dilihat pada Gambar berikut ini.



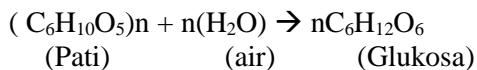
(a)



(b)

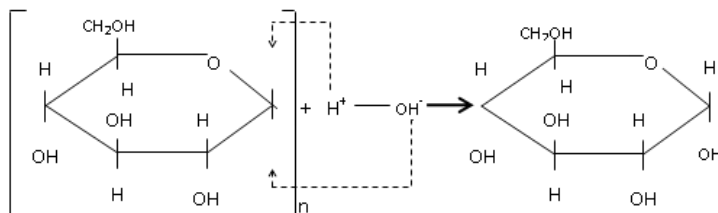
**Gambar II.1. (a) Struktur Amilosa (b) Amilopektin (Whistter and Paschall, 1984)**

Pati dengan mudah dihidrolisa dengan air. Menjadi senyawa karbohidrat sederhana yaitu glukosa. Reaksi secara umum :



Mekanisme reaksi hidrolisis pati menjadi glukosa adalah substitusi ion hydrogen ( $\text{H}^+$ ) dan ion hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) hasil penguraian molekul air kedalam senyawa amilosa maupun amilopektin. Sehingga memutuskan ikatan glukosida dan

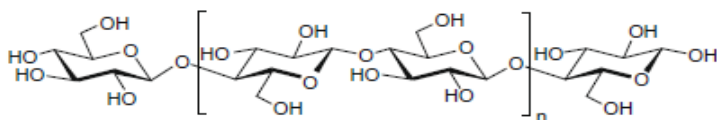
membebaskan glukosa-glukosa yang terikat didalam senyawa amilosa (Paul, 1950). Mekanisme reaksi degradasi pati menggunakan proses hidrotermal, penggunaan air sebagai media hidrolitik bertujuan memanfaatkan ion  $H^+$  dan  $OH^-$  untuk memotong ikatan pada rantai selulosa. (Nagamori, dkk, 2004).



**Gambar II.2. Mekanisme Degradasi Pati**

### II.1.2. Selulosa

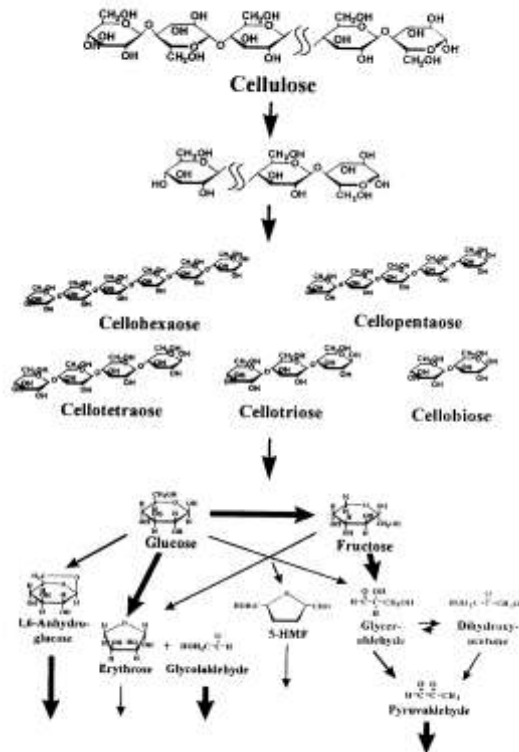
Selulosa memiliki struktur yang kuat akibat adanya ikatan hidrogen pada rantai glukosanya. Gugus hidroksil ganda pada rantai glukosa membentuk ikatan hidrogen dengan molekul oksigen pada rantai glukosa yang sama atau pada rantai glukosa terdekat, membentuk ikatan yang kuat dengan kekuatan tarik yang tinggi (Yun Yu, 2009). Rantai panjang molekul selulosa berkisar dari 100 sampai 14000 unit. Oleh karena itu, selulosa memiliki berat molekul rata-rata sekitar 300000-500000. Dan itu adalah komponen penyusun semua dinding sel tanaman (Zhou dkk, 2011).



**Gambar II.3. Struktur Selulosa** (Zehui Zhang, dkk, 2009)

Mekanisme degradasi selulosa dengan metode hidrothermal ini terdiri dari beberapa tahap reaksi degradasi. Salah satu mekanisme degradasi selulosa ditunjukkan pada Gambar II.4. Selulosa terdegradasi menjadi oligosakarida, yaitu berupa cellobiosa, celotriosa, dll. kemudian menjadi glukosa serta monomer gula yang lain. Bila degradasi ini dilanjutkan, maka akan terbentuk gas hidrogen maupun metana sebagai produk akhir degradasi selulosa (*Sasaki dkk, 1998*).

Mekanisme reaksi degradasi selulosa pada subkritis dan superkritis menurut Sasaki dkk, ditunjukkan seperti Gambar 2.3. Ketika daerah kristalit berada pada kondisi subkritis/superkritis, molekul-molekul selulosa membentuk jaringan ikatan hidrogen *intermolecular* disekitar molekul. Pada kondisi subkritis, kristalit dihidrolisa pada daerah permukaan tanpa *swelling* atau pelarutan. Sehingga laju konversi overall yang dihasilkan lambat. Berbeda halnya pada near- dan superkritis, bagian kristalit terjadi *swelling* dan terlarut di bagian sekitar permukaan sehingga membentuk bagian yang amorf. Molekul-molekul ini tidak aktif sehingga dapat dengan mudah dihidrolisa menjadi selulosa DP rendah serta oligosakarida. Beberapa hidrolisat berubah dari *polymer phase* menjadi *water phase* akibat dari pemutusan jaringan ikatan hidrogen, sementara yang lain akan tetap pada kristalit menjadi residu. Bagian *water phase* selanjutnya akan dihidrolisa menjadi *water-soluble saccharides* atau dikristalisasi menjadi *water-insoluble cellulose* setelah reaksi. Pada sisi lain, bagian amorf pada *polymer phase* dihidrolisa menjadi *water-soluble saccharides* atau *swelling* dan terlarut sehingga menjadi *water phase*. Karena itu laju konversi overall dapat menjadi lebih cepat (*Sasaki dkk, 2004*).

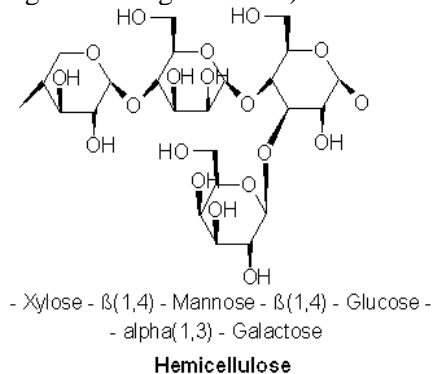


Gambar II.4. Skema Degradasi Selulosa (Sasaki dkk, 1998)

Dalam usaha pemanfaatan yang lebih luas dari bahan selulosa, maka dilakukan degradasi sehingga didapatkan produk turunan yang berupa oligomer dan glukosa yang dapat larut dalam air dikarenakan memiliki rantai yang lebih pendek. Selulosa dapat didegradasi menjadi monomer gula seperti glukosa, erythrosa, dan lain sebagainya. Umumnya, degradasi selulosa dilakukan dengan metode enzimatik atau fermentasi. Metode-metode ini memiliki beberapa kelemahan diantaranya biaya yang mahal, waktu proses yang lama, serta pemisahan produk yang cukup sulit.

### II.1.3. Hemiselulosa

Hemiselulosa merupakan heteropolisakarida yang berfungsi sebagai bahan pendukung dalam dinding-dinding sel. Hemiselulosa relatif mudah dihidrolisis oleh asam menjadi komponen-komponen monomernya yang terdiri dari D-glukosa, D-manosa, D-galaktosa, D-xilosa, L-arabinosa, dan sejumlah kecil L-ramnosa. Jumlah hemiselulosa dari berat kering kayu biasanya antara 20 dan 30% (Sjostrom 1995). Hemiselulosa memiliki sifat-sifat yaitu tidak tahan terhadap perlakuan panas, strukturnya amorf dan mudah dimasuki pelarut, dapat diekstraksi menggunakan alkali dan ikatannya lemah sehingga mudah dihidrolisis (Fengel dan Wegener 1995).



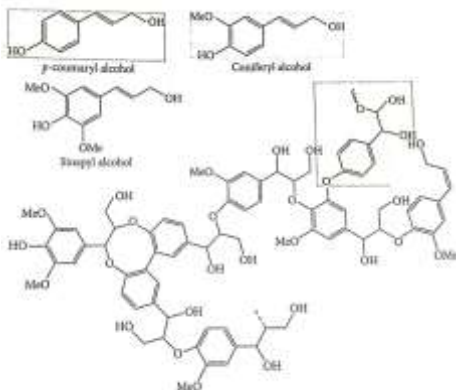
Gambar II.5. Struktur Hemiselulosa (Fengel dan Wegener 1995)

### II.1.4. Lignin

Lignin merupakan polimer dengan struktur aromatik yang terbentuk melalui unit-unit penilpropan (Sjorberg 2003) yang berhubungan secara bersama oleh beberapa jenis ikatan yang berbeda (Perez et al. 2002). Lignin sulit didegradasi karena strukturnya yang kompleks dan heterogen yang berikatan dengan selulosa dan hemiselulosa dalam jaringan tanaman. Lebih dari 30 persen tanaman tersusun atas lignin (Orth et al. 1993).



Struktur lignin sendiri terdiri dari *p-coumaryl alcohol*, *coniferyl alcohol*, and *sinapyl alcohol*.



**Gambar II.6. Struktur Lignin**

## II.2. Sonikasi

Gelombang ultrasonik didefinisikan sebagai frekuensi diluar respon pendengaran manusia. Batas pendengaran normal antara 16-18 kHz dan ultrasonik memiliki batas frekuensi antara 20 kHz hingga 100 MHz. Untuk sonokimia sendiri menggunakan frekuensi antara 20-40 kHz sebab pada batasan inilah peralatan laboratorium biasa digunakan. Medan ultrasonik akan menghasilkan efek kimia dan fisika yang diakibatkan oleh meledaknya gelembung kavitasi mikro yang disebabkan getaran ultrasonik, sehingga efek tersebut yang berdampak terjadinya proses sonokimia.

Gelombang ultrasonik dapat merambat dalam medium padat, cair dan gas. Frekuensi yang diasosiasikan dengan gelombang ultrasonik pada aplikasi elektronik dihasilkan oleh getaran elastis dari sebuah kristal kuarsa yang diinduksikan oleh resonans dengan suatu medan listrik bolak-balik yang dipakaikan (efek piezoelektrik) (Gogate, 2006).

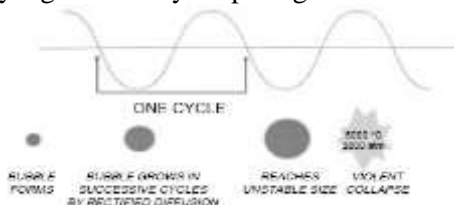
Dalam bidang kimia, kajian sonokimia berkenaan dengan pengertian pengaruh gelombang suara (*sonic*) dan sifat-sifat gelombang pada sistem kimia. Efek kimia dari ultrasonik tidak datang secara langsung dari interaksi dengan spesies molekul. Penelitian menunjukkan bahwa tidak ada penggabungan dari bidang akustik dengan spesies kimia pada tingkatan molekuler yang meliputi sonokimia atau pencahayaan sonik (*sonoluminescence*). Sebagai gantinya, munculnya sonokimia adalah dari kavitasi akustik: pembentukan, pertumbuhan, dan keruntuhan implusif gelembung dalam cairan. Ini menunjukkan fenomena seperti ultrasonik, sonikasi, pencahayaan sonik, dan kavitasi sonik (*Suslick, 1994*).

Penelitian mengenai sonokimia antara lain dengan munculnya generator penghasil ultrasonik intensitas tinggi dengan harga murah (1980). Dengan intensitas bunyi yang tinggi atau ultrasonik, maka akan terjadi kavitasi akustik, yang didefinisikan sebagai siklus pembentukan, pertumbuhan, dan keruntuhan implusif gelembung dalam cairan (*Suslick, 1994*).

Keruntuhan gelembung dalam cairan menghasilkan sejumlah energi dari konversi energi kinetik akibat gerakan cairan menjadi energi panas yang terkandung dalam gelembung. Kompresi gelembung selama kavitasi sangat cepat dibandingkan dengan perpindahan panasnya, sehingga menyebabkan terjadinya titik panas lokal sejenak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada gelembung ini mempunyai suhu sekitar 5000 K dan tekanan 1000 atm dan kecepatan pemanasan serta pendinginan di atas  $10^{10}$  K/det. Kavitasi ini menimbulkan dampak pada kondisi fisika dan kimia yang cukup ekstrem pada cairan yang dingin. Penentuan suhu yang dicapai dalam kavitasi gelembung secara percobaan sangat sulit untuk dilakukan. Timbulnya kavitasi alami sementara menghalangi pengukuran langsung selama keruntuhan gelembung terjadi. Suhu efektif dari sistem dapat ditentukan dengan menggunakan reaksi unimolekuler yang mana kecepatannya tergantung pada suhu yang terukur (*Suslick, 1994*).

Dapat dikatakan bahwa dalam hal kinetika kimia, telah diamati bahwa ultrasonik dapat meningkatkan kereaktifan kimia pada suatu sistem yang secara efektif bertindak sebagai katalis untuk lebih mereaktifkan atom-atom dan molekul dalam sistem. Sebagai tambahan, pada reaksi yang menggunakan bahan padat, ultrasonik dapat memecah padatan dari energi yang ditimbulkan akibat runtuhnya kavitas. Efeknya adalah memberikan komponen reaktan padat luas permukaan yang lebih besar untuk meningkatkan laju reaksi (*Suslick, 1994*).

Seperti semua energi bunyi, ultrasonik menyebarkan secara seri *compression* dan *rarefaction* gelombang di dalam molekul dari medium yang dilewatinya seperti gambar di bawah ini.



**Gambar II.7. Fenomena kavitas dan *collapse* gelembung (*Suslick, 1994*)**

Sebagai tambahan terhadap timbulnya kondisi-kondisi ekstrem di dalam gelembung juga dihasilkan efek mekanik seperti terjadinya *collaps* gelembung yang sangat cepat. Hal ini juga sangat penting dalam bidang sintesis dan termasuk juga degassing yang sangat cepat dari kavitas cairan serta dalam hal pembentukan kristal yang cepat (*Mason, 1997*).

Onggok merupakan senyawa jika dicampur dengan air akan larut. Sehingga onggok mengalami sonikasi sistem homogen karena mempunyai fase yang sama membentuk suatu zat yang berbeda dengan sifat murninya.

Beberapa karakteristik sistem homogen

- Bidang batas antar komponen penyusun tidak ada
- Komposisi komponen penyusun disetiap bagian campuran sama
- Komponen padat dan komponen cair tidak memisah

Pada reaksi homogen fase cair, seluruh liquid berada di sekitar gelembung dimana gelembung tersebut dimana gelembung menghasilkan efek mekanik dan dalam gelembung itu sendiri dimana berbagai jenis pembentukannya akan mengalami kondisi ekstrim dari suhu dan tekanan pada pecahnya gelembung menyebabkan efek kimia seperti yang terlihat pada gambar.



**Gambar II.8 Kavitasi akustik dalam cairan homogen**

Menurut Gogate dkk (2006) berkaitan dengan reaksi kimia, kavitasi dapat mempengaruhi hal berikut :

- a. Mengurangi waktu reaksi
- b. Meningkatkan yield dalam reaksi kimia
- c. Mengurangi "force" suhu dan tekanan
- d. Mengurangi periode induksi dan reaksi yang diinginkan
- e. Meningkatkan selektivitas
- f. Membangkitkan radikal bebas

Gelombang ultrasonik di dalam cairan menyebabkan molekul-molekulnya terosilasi. Pada tingkatan intensitas yang tinggi jarak kritis antar molekul terlampaui selama periode tekanan negatif, dan terbentuklah kavitasi. Setelah terbentuk kavitasi, tekanan akustik kritis dapat mengawali timbulnya ledakan gelembung dan akhirnya diikuti dengan implusif kolaps. Selama peristiwa ini, gelembung mikro akan mengalami pemanasan adiabatik yang cenderung berumur pendek dimana terjadi titik panas di bagian cairannya. Tergantung pada kondisi khususnya, peningkatan tekanan dan suhu bisa mencapai 200 bar dan 5000 K (Gogate dkk, 2006).

Ketika suhu reaksi diubah, maka sifat cairan juga akan mengalami perubahan. Kesemuanya sifat ini yang meliputi viskositas, tegangan permukaan, kecepatan suara, dan tekanan uap air berpengaruh pada efek kimia dalam kavitasi, dimana perubahan dalam tekanan uap mendominasi sifat cairan. Pada peningkatan suhu, tekanan uap di dalam gelembung juga meningkat, dimana terjadi peledakan kavitasi. Ini menghasilkan suhu lokal lebih rendah di dalam rongga (kavitasi) pada lebih tinggi suhu keseluruhan. Sebagai konsekuensinya, lebih sedikit radikal yang terbentuk tiap kavitasi gelembung. Pada sisi lain, tekanan uap yang lebih tinggi dapat mendorong ke arah pembentukan gelembung dengan lebih mudah. Pada kebanyakan kasus, bagaimanapun juga peningkatan suhu reaksi akan mengakibatkan penurunan terhadap kecepatan pembentukan radikal. Oleh karena itu, reaksi ultrasonik memperlihatkan perilaku yang berkebalikan jika dibandingkan dengan reaksi-reaksi radikal pada umumnya (Suslick dkk, 1999).

### **II.3. Hidrotermal**

Reaksi hidrotermal yaitu reaksi hidrolisis yang terjadi dalam air pada suhu tinggi (*Hot Compressed Water*) diikuti dengan reaksi termal (Sasaki, dkk, 1998). *Hot Compressed Water* (HCW) merupakan air yang berada pada daerah *subcritical* (di antara titik didih dan titik kritis) dan *supercritical* (di atas titik kritis). Air pada kondisi ini mempunyai sifat fisik yang jauh berbeda dengan air pada kondisi lingkungan. Pada daerah di atas suhu lewat jenuh, *range* ikatan hidrogen pada air akan mengalami penurunan sehingga kepolaran air berkurang. Menurunnya kepolaran air menyebabkan kelarutan bahan organik dan gas-gas terhadap air pada kondisi ini meningkat. Selain itu, perubahan sifat air juga dapat digunakan sebagai indikator adanya perubahan dari karakteristik reaksi yang terjadi dalam air. Perubahan karakteristik dapat dilihat dari mekanisme reaksi ionik yang berubah menjadi reaksi radikal bebas dengan air sebagai penggeraknya (Arai, 2002).

II.4. Air Subkritis

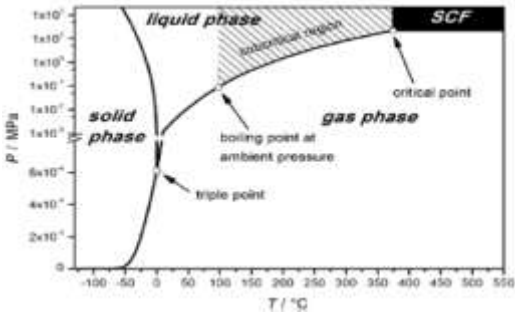
Saat kondisi mendekati titik kritis, air memiliki beberapa sifat yang menarik. Diantaranya adalah air dapat berperan sebagai pelarut (*solvent*) dan medium dalam reaksi kimia. Air (H<sub>2</sub>O) merupakan pelarut yang sangat sering digunakan untuk senyawa – senyawa ionik maupun polar, seperti garam – garam anorganik, alkohol, asam karboksilat dll., karena air subkritis merupakan media yang tepat untuk reaksi cepat, homogen, dan efisien. Akibatnya, selama beberapa dekade terakhir, telah ada minat yang kuat dalam menggunakan air subkritis sebagai media pelarut dan reaksi untuk konversi biomassa. Tabel II.1. daftar beberapa sifat air sub-dan superkritis.

Tabel II.1. Properti air pada berbagai kondisi

	Air normal	Air	Subkritis	Air	Superkritis
Suhu (°C)	25	250	350	400	400
Tekanan (MPa)	0,1	5	25	25	50
Densitas, ρ (g cm <sup>-3</sup> )	1	0,80	0,6	0,17	0,58
Konstanta dielektrik, ε (F m <sup>-1</sup> )	78,5	27,1	14,07	5,9	10,5
Produk ionic, pK <sub>w</sub>	14,0	11,2	12	19,4	11,9
Kapasitas panas Cp (kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	4,22	4,86	10,1	13,0	6,8
Viskositas dinamik, η (mPa s)	0,89	0,11	0.064	0,03	0,07

(Toor, 2011)

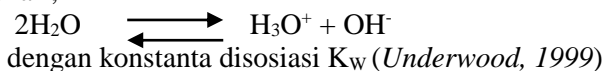
Beberapa hal yang mempengaruhi kelarutan air ini diantaranya adalah adanya ikatan hidrogen. Beberapa senyawa yang terbentuk dari ikatan kovalen yang memiliki ikatan hidrogen akan larut secara sempurna dalam air dalam segala perbandingan.



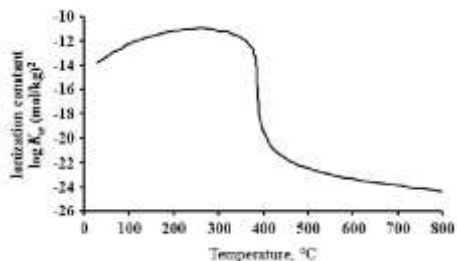
Gambar II.9. Grafik tekanan vs temperatur air.

Air Subkritis atau dikenal sebagai *Hot Compressed Water* (Air Panas dan Bertekanan) juga dikenal sebagai air superjenuh adalah air yang berada pada fasa cair di bawah tekanan, dan suhu antara titik didih dan suhu kritis (374°C) (Kruse dkk, 2007). Dibawah titik kritis, produksi ion dari poses disosiasi diri sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya mengalami peningkatan seiring peningkatan temperatur.

Berikut adalah persamaan kesetimbangan dari reaksi disosiasi air,



Peningkatan temperatur hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hidronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dan ion hidroksida ( $\text{OH}^-$ ) hingga 100 kali lipat sehingga bermacam – macam reaksi dengan air semakin mungkin terjadi, dan hal ini mengikuti hukum arrhenius mengenai konstanta kecepatan reaksi. Tingginya produk ionisasi menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut terdapat presensi asam kuat dan basa kuat secara bersamaan (Arai, 2002). Keadaan ini menjadikan kegunaan air semakin luas, disebabkan sifat asam dan basa yang semakin kuat. Sehingga air dapat berperan sebagai katalisator, degradator, oksidator dll. Komponen organik teroksidasi dengan sangat cepat tanpa menghasilkan bahan racun, dan kadang-kadang menghasilkan pembakaran. Beberapa tipe reaksi, dimana air sebagai reaktan, katalis dan pelarut digambarkan oleh Katritzky dkk, 2008. Trigliserida dapat dihidrolisis menjadi asam lemak jenuh dan gliserol dengan air superjenuh pada 275°C (King dkk, 2008). Akan tetapi, presensi ion hidronium yang tinggi juga dapat meningkatkan korosifitas dari air. Pada daerah di atas suhu lewat jenuh, range ikatan hidrogen air akan mengalami penurunan.



**Gambar II.10. Pengaruh suhu terhadap disosiasi air (Arai, 2002)**

Pada keadaan ini, kepolaran air berkurang dan kelakuan air lebih menyerupai senyawa – senyawa organik seperti metanol atau etanol. Kelarutan bahan organik dan gas-gas terhadap air pada kondisi ini meningkat beberapa tingkat besarnya dalam keadaan ini pula, air berlaku sebagai pelarut untuk ekstraksi, reaktan, katalis untuk reaksi kimia dan pembersihan. Keadaan ini dapat dilihat berdasarkan gambar dibawah ini. Perubahan daripada properti air ini juga dapat digunakan sebagai indikasi adanya perubahan dari karakteristi reaksi yang terjadi dalam air. Perubahan karakteristik adalah dari mekanisme reaksi secara ionik berubah menjadi reaksi radikal bebas yang dipromotori oleh air (Arai, 2002).

Kelarutan molekul organik sering kali menunjukkan kenaikan yang dramatis pada air sebagai akibat kenaikan suhu, sebagian disebabkan oleh perubahan polaritas, sebagian yang lain karena kelarutan bahan meningkat dengan suhu. Bahan yang biasanya “tidak larut” dapat sangat larut pada air subkritis (Kruse dkk, 2007).



## II.5. Glukosa

Glukosa adalah salah satu monosakarida sederhana yang mempunyai rumus molekul  $C_6H_{12}O_6$ . Kata glukosa diambil dari bahasa Yunani yaitu glukus(γλυκύς) yang berarti manis, karena memang nyata bahwa glukosa mempunyai rasa manis. Nama lain dari glukosa antara lain dekstrosa, D-glukosa, atau gula buah karena glukosa banyak terdapat pada buah-buahan. Glukosa merupakan suatu aldohexosa yang mempunyai sifat dapat memutar cahaya terpolarisasi ke arah kanan.

Dalam biologi, glukosa memegang peran yang sangat penting, antara lain sebagai sumber energi dan intermediet metabolisme. Glukosa merupakan salah satu produk fotosintesis dan merupakan bahan bakar respirasi seluler. Glukosa berada dalam beberapa struktur yang dapat dibagi menjadi dua stereoisomer. Struktur Glukosa. Glukosa adalah monosakarida dengan rumus  $C_6H_{12}O_6$  atau  $H-(C=O)-(CHOH)_5-H$ , dengan lima gugus hidroksi tersusun spesifik pada enam atom karbon.

Glukosa rantai terbuka mempunyai enam rantai karbon, dari C1 sampai C6. Pada C1 terdapat gugus fungsi aldehida, sedangkan C yang lain mengikat gugus hidroksi dan atom hidrogen. Gugus hidroksi pada C2, C4, dan C5 harus berada di sebelah kanan, sedangkan gugus hidroksi pada C3 harus di sebelah kiri. Penyusunan struktur glukosa yang demikian dinamakan proyeksi Fischer.

Glukosa merupakan salah satu senyawa organik yang mempunyai banyak manfaat.

Penggunaan glukosa dalam kehidupan sehari-hari adalah:

- Sumber energi.
- Sebagai bahan pemanis untuk pabrik-pabrik.

Proses hidrolisa pati merupakan metode yang digunakan dalam konversi pati menjadi glukosa. Hidrolisa pati terjadi antara reaktan pati dengan reaktan air. Reaksi hidrolisa pati banyak diaplikasikan secara komersial untuk memproduksi glukosa, sirup glukosa dan maltodekstrin (Kusnandar, 2010).

Salah satu sumber untuk mendapatkan glukosa adalah selulosa. Selulosa merupakan polimer glukosa dengan ikatan  $\beta$ -1,4 glukosida dalam rantai lurus. Bangun dasar selulosa berupa suatu selobiosa yaitu dimer dari glukosa. Rantai panjang selulosa terhubung secara bersama melalui ikatan hidrogen dan gaya van der Waals (Perez *et al.* 2002). Selulosa dapat dipecah menjadi monomer glukosa dengan cara hidrolisis asam atau enzimatis. Hidrolisis sempurna selulosa akan menghasilkan monomer selulosa yaitu glukosa, sedangkan hidrolisis tidak sempurna akan menghasilkan disakarida dari selulosa yaitu selobiosa (Fan dkk, 1982). Selulosa dapat dihidrolisis menjadi glukosa dengan menggunakan media air dan dibantu dengan katalis asam atau enzim. Selanjutnya glukosa yang dihasilkan dapat difermentasi menjadi menjadi produk fermentasi yang nantinya dapat diolah lagi menjadi etanol.

### BAB III METODOLOGI PERCOBAAN

Penelitian ini diawali dengan memisahkan antara pati dan lignoselulos yang ada pada onggok. Kemudian dilakukan proses sonikasi (pati dan lignoselulos) pada suhu dan waktu sesuai variabel. Setelah itu dilakukan proses hidrotermal. Hasil akhir sonikasi dianalisa dengan analisa chession, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD), dan Spektrofotometer UV-Vis.

#### III.1. Variabel Penelitian.

Variabel penelitian yang digunakan adalah sebagai berikut:

- Variabel tetap :
  - Proses sonikasi
    - Suhu sonikasi = 40 °C.
    - Waktu sonikasi = 60 menit.
    - Konsentrasi Onggok = 20 g/L (w/v).
  - Proses hidrotermal
    - Suhu = 120°C.
- Variabel berubah :
  - Proses sonikasi
    - Waktu = 20, 30, 40, 50, dan 60 menit.
  - Proses hidrotermal
    - Waktu = 20, 30, 40, 50, dan 60 menit.
    - Tekanan = 100 bar dan 150 bar.

Tabel III.1.Variabel percobaan.

<b>P = 100bar</b>	<b>P =150bar</b>
<b>Waktu (menit)</b>	<b>Waktu (menit)</b>
<b>Hidrotermal</b>	<b>Hidrotermal</b>
20	20
30	30
40	40
50	50
60	60

### III.2. Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

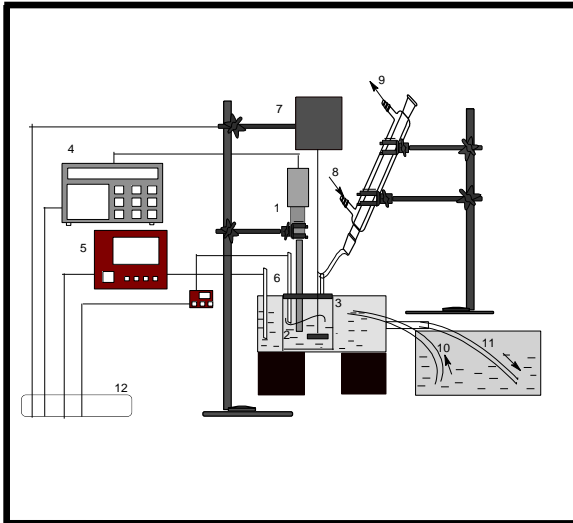
- Limbah biomassa : Onggok
- Pelarut : aquadest

#### III.2.1. Tahap Persiapan Bahan.

1. Menggeringkan onggok dengan oven padas uhu  $70^{\circ}\text{C}$ .
2. Memecah gumpalan onggok dengan menggunakan *blender*.
3. Menyamakan ukuran onggok sebesar 40 *mesh* dengan menggunakan saringan.
4. Menyimpan onggok pada tempat kering dan didalam *box* kering.

### III.3. Peralatan Penelitian.

#### III.3.1. Sonikasi.



Gambar III.1. Peralatan Sonikasi.

## Keterangan

- |                          |                         |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. Probe ultrasonic      | 7. Pengaduk             |
| 2. Reaktor ultrasonik    | 8. Air Pendingin Masuk  |
| 3. <i>Waterbath</i>      | 9. Air Pendingin Keluar |
| 4. Generator Ultrasonic  | 10. Air Masuk           |
| 5. Temperatur Controller | 11. Air Keluar          |
| 6. Thermocouple          | 12. Sumber Listrik      |

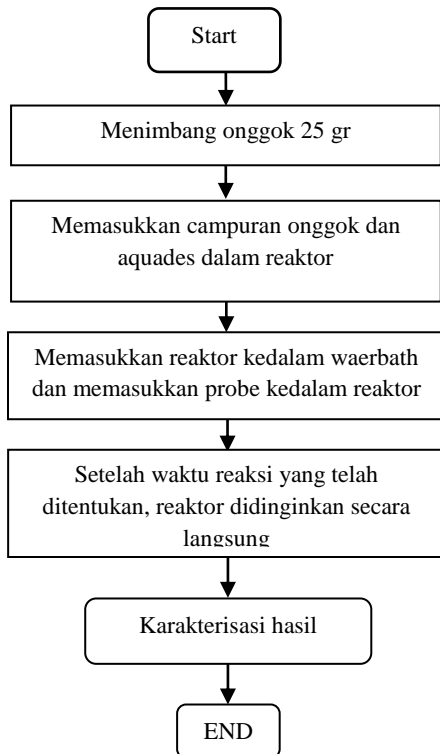
Spesifikasi :

Alat ultrasonik: *high-intensity ultrasonic processor VCX 500 Sonics and Materials Inc* (500 W, 20 kHz, 50% Amplitude) dilengkapi dengan *Titanium Alloy probe transducer*. Konverter dibuat dari *piezoelectric lead zirconate titanate crystals*.

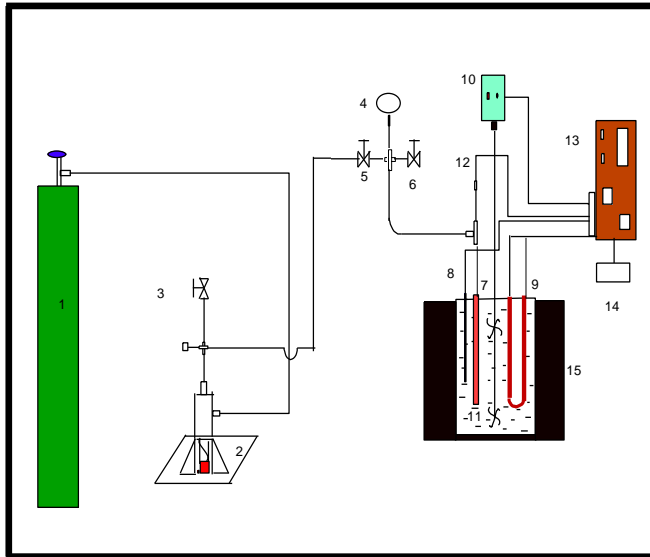
### III.3.1.1. Tahap Sonikasi.

1. Memasukkan onggok 25gr kedalam reaktor dan menambahkan aquades sebanyak 500ml.
2. Memasukkan reaktor kedalam *water bath*.
3. Mengatur suhu dalam reaktor 40°C.
4. Memasang *probe* kedalam reaktor.
5. Menyalakan generator ultrasonik, dengan mengatur suhu 40°C, amplitudo 50% dan frekuensi 20 kHz.
6. Melakukan sonikasi sesuai dengan variable waktu yang ditentukan.
7. Setelah waktu reaksi yang telah ditentukan reaktor didinginkan mendadak sampai suhu ruang untuk menghentikan reaksi.

### III.3.1.2 Diagram Proses.



### III.3.2.Hidrotermal.



**Gambar III.2. Peralatan Hidrotermal.**

Keterangan :

- |                                      |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1. <i>Gas storage</i>                | 9. <i>Heater oil bath</i>       |
| 2. <i>Gas booster</i>                | 10. <i>Motor pengaduk</i>       |
| 3. <i>Valve keluaran Gas booster</i> | 11. <i>Oil bath</i>             |
| 4. <i>Pressure gauge</i>             | 12. <i>Thermocouple reaktor</i> |
| 5. <i>Valve masuk reaktor</i>        | 13. <i>Controller</i>           |
| 6. <i>Valve keluar reaktor</i>       | 14. <i>Sumber listrik</i>       |
| 7. <i>Reaktor</i>                    | 15. <i>Jacket heater</i>        |
| 8. <i>Thermocouple oil bath</i>      |                                 |

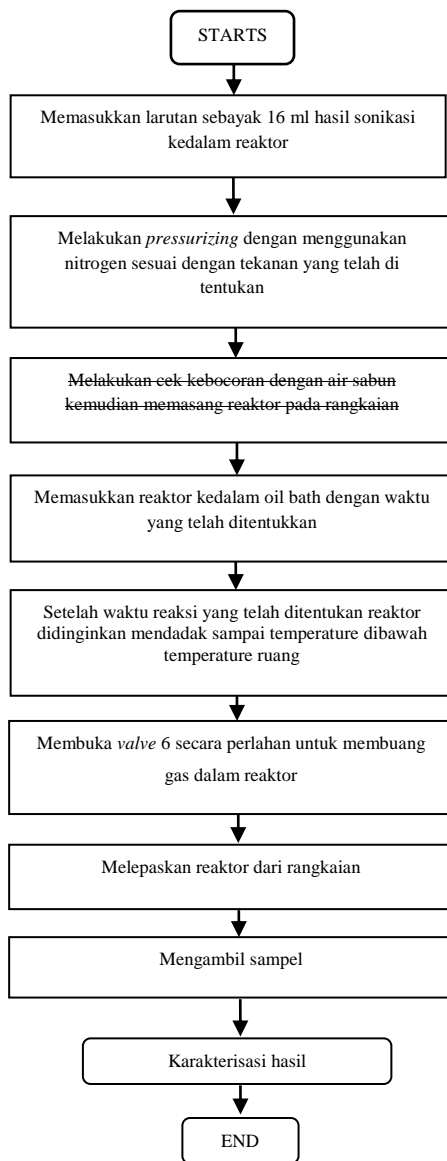
Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor *batch* yang terbuat dari tubing *stainless steel* yang diperoleh dari Swagelok. Dimensi dari reaktor antara lain, diameter luar 11,2 mm, diameter dalam 9,4 mm panjang 30 cm dengan volume 20 ml. Didalam reaktor dipasang termokopel tipe K dengan ukuran 1/16 in sebagai sensor suhu agar sesuai dengan set variabel yang diinginkan. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressuregauge* dengan pembacaan tekanan maksimum 350 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> yang diperoleh dari Nagano. Gas N<sub>2</sub> sebagai *pressurizer* gas disuplai dari tangki gas yang diperoleh dari PT. Ginta Prima.

#### III.3.2.1.Tahap Hidrotermal.

1. Menyalakan rangkaian hidrotermal dan menunggu suhu di dalam *oilbath* sampai suhu konstan.
2. Memasukkan larutan (onggok dan aquades) pada reaktor sebanyak 16 ml.
3. Melakukan *pressurizing* dengan menggunakan gas N<sub>2</sub> hingga tekanan 100 bar setelah reaktor terpasang.
4. Melakukan cek kebocoran pada system reaktor menggunakan air sabun.
5. Memasukkan reaktor *batch* pada *heater*, sesuai dengan variabel waktu yang telah ditentukan.
6. Setelah waktu reaksi yang telah ditentukan reaktor didinginkan mendadak sampai temperature sekitar untuk menghentikan reaksi.
7. Membuka *valve* 6 secara perlahan untuk membuang gas dalam reaktor.
8. Melepaskan reaktor dari rangkaian alat, setelah tekanan didalam reaktor atmosferis.
9. Mengambil sampel dari reactor kemudian memisahkan padatan dan cairan.
10. Melakukan kembali langkah 1 sampai 9 untuk tekanan 150bar.



### III.3.2.2. Diagram Proses Hidrotermal.

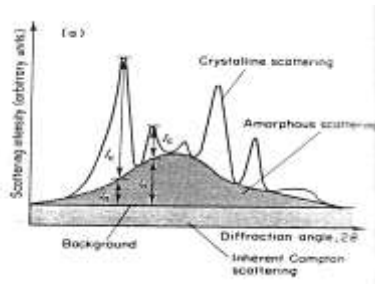


### III.4. Analisa Produk.

Analisis produk dilakukan dengan terlebih dahulu memisahkan padatan dan *liquidnya*. Untuk padatan dianalisa dengan metode *chesson*, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD), sedangkan untuk *liquid* dianalisa dengan Spektrofotometer.

#### 1. Analisa padatan

- A. Chesson digunakan untuk mengetahui komposisi yang ada dalam onggok
- B. SEM dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi dari pati dan selulosa, setelah proses sonikasi dengan variable konsentrasi asam oksalat, suhu dan waktu. Sehingga dapat dibandingkan perubahan yang terjadi pada berbagai kondisi.
- C. XRD untuk mengetahui derajat kristalinitas suatu bahan



Gambar III.3. Penentuan Derajat Kristalinitas. (Wang, dkk, 2007)

Derajat kristalinitas dihitung dengan mencari luasan di bawah kurva, yaitu luasan total dan luasan amorf. Kedua luasan ini dapat diperoleh dengan menggunakan *software* “*imageJ*”. Sehingga di ketahui kristalinitasnya.

#### 2. Analisa Liquid

Metode DNS berfungsi untuk mengestimasi konsentrasi glukosa setelah proses sonikasi dan hidrotermal.

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **IV.1. Onggok**

Komposisi karbohidrat di dalam onggok (limbah padat dari industri tapioka) dianalisis secara gravimetri dengan metode yang digunakan oleh Chesson Datta, 1981. Hasil yang diperoleh dari analisis gravimetri tersebut adalah sebagai berikut: selulosa 40,89%; hemiselulosa 13,94%; lignin 0,2302% dan sisanya adalah pati sebesar 44,94 %. Pati yang terkandung dalam onggok memiliki komposisi paling tinggi dibandingkan selulosa. Selulosa merupakan senyawa organik polisakarida dengan ikatan rantai yang lebih kuat dibandingkan pati. Monomer dan oligomer dari polisakarida (pati dan selulosa) memiliki manfaat yang lebih luas dibandingkan dengan bentuk polimernya, terutama di bidang makanan dan farmasi. Oleh karena itu, selulosa memerlukan energi yang besar untuk pemecahan rantai polisakarida menjadi monomer dan oligomernya dan glukosa. Salah satu metode yang dapat digunakan yaitu metode sonikasi, hidrotermal, maupun kombinasi antara metode hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi.

#### **IV.2. Degradasi Onggok dengan Proses Sonikasi**

Proses sonikasi bertujuan untuk mengubah struktur fisik onggok. Kandungan onggok terbanyak adalah pati dan selulosa. Akibat proses sonikasi disini pati akan terdegradasi terlebih dahulu karena strukturnya lebih amorf. Sedangkan untuk selulosa belum terdegradasi karena mempunyai ikatan yang kuat dan sulit untuk dipotong, proses sonikasi di selulosa bertujuan merenggangkan sehingga dapat dengan mudah merusak ikatan hidrogen intermolekuler dan intramolekuler ketika dilanjutkan dengan proses hidrotermal. Proses sonikasi onggok dilakukan

dalam larutan aquades pada suhu 40°C selama 60 menit. Frekuensi sonikasi yang digunakan sebesar 20 kHz.

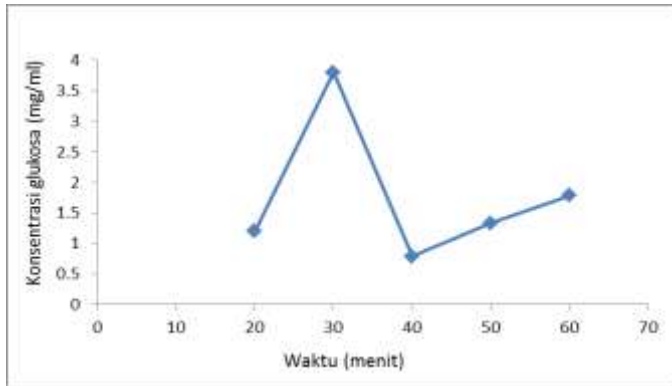


(a) (b)

Gambar IV.1 Larutan onggok (a) Sebelum sonikasi dan (b) Setelah Sonikasi

Onggok dan air merupakan campuran homogen karena onggok dapat terlarut dengan air. Terdapat perbedaan fisik antara onggok sebelum mengalami proses sonikasi dan setelah mengalami sonikasi. Larutan onggok terlihat lebih membengkak (*swelling*) (Gambar 4.1.b) dari proses sebelum proses sonikasi (Gambar 4.1.a). Hal tersebut dapat dibuktikan dengan melakukan analisa pada padatan yang sebelumnya sudah dipisahkan dengan cairannya, dikeringkan dan selanjutnya dianalisa menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

Sedangkan cairannya yang sudah dipisah, diAnalisa dengan menggunakan reagen DNS untuk mengetahui kandungan glukosa yang dihasilkan.



Gambar IV.2 Hasil analisa UV-Vis pada proses sonikasi pada suhu 40°C berbagai waktu.

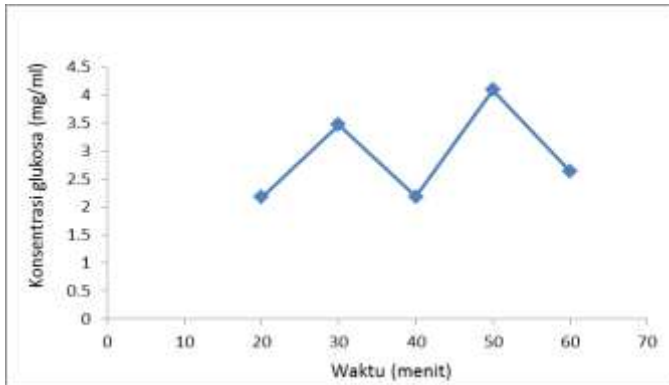
Dari (Gambar IV.2), sonikasi menghasilkan konsentrasi glukosa tertinggi terbentuk pada waktu 30 menit. Hasil yang dihasilkan pada proses merupakan waktu optimum sonikasi untuk mendapatkan konsentrasi glukosa yang tinggi (Wasinton Simanjuntak, 2014). Terjadi penurunan konsentrasi glukosa pada setelah 30 menit, glukosa yang dihasilkan semakin menurun. Ini disebabkan oleh semakin banyaknya amilosa yang dihasilkan. (Chan, dkk, 2010)

### IV.3. Degradasi Onggok dengan Proses Hidrotermal

Proses ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh yang terjadi pada onggok bila dilakukan proses hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan untuk mendegradasi pati dan selulosa yang ada di dalam onggok dengan adanya ion  $H^+$  dan  $OH^-$  pada kondisi hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan pada tekanan 100 bar pada suhu 120°C.

Diharapkan proses hidrotermal ini bisa meningkatkan konsentrasi glukosa yang diperoleh. Proses hidrotermal dilakukan pada tekanan 100 bar serta suhu 120°C. Onggok dilarutkan kedalam aquades dengan perbandingan 1:20 w/v. Mengambil larutan sebanyak 16 mL dan dimasukkan kedalam reaktor dan dilakukan hidrotermal sesuai dengan suhu dan waktu reaksi yang ditentukan.

Produk hasil proses hidrotermal yaitu berupa larutan dan padatan. Larutan dianalisa dengan menggunakan UV-Vis untuk mengetahui secara kualitatif. Metode yang digunakan adalah metode DNS. Metode ini untuk mengetahui kadar glukosa yang dihasilkan.



Gambar IV.3 Hasil analisa UV-Vis pada proses hidrotermal 100 bar tanpa Sonikasi pada berbagai waktu.

Dari gambar IV.3 merupakan proses hidrotermal pada tekanan 100 bar, pada awal proses hidrotermal dengan waktu 20 menit sebesar 2,172441 mg/ml lalu mengalami kenaikan pada waktu 30 menit sebesar 3,468244 mg/ml. Pada saat waktu 40 menit konsentrasi yang dihasilkan sebesar 2,17955 mg/ml. konsentrasi glukosa terbesar dicapai pada waktu 50 menit sebesar

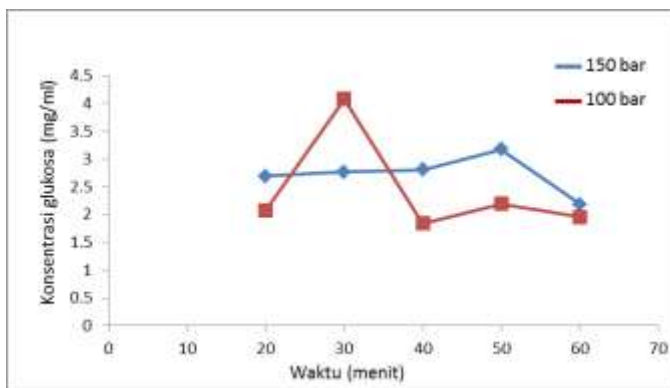
4,090128 mg/ml, kemudian konsentrasi glukosa menurun kembali pada waktu hidrotermal 60 menit sebesar 2,642484 mg/ml. Penurunan yang terjadi disebabkan terbentuknya monomer lain selain glukosa, seperti fruktosa, maltosa, ataupun 5-HMF (5-hydroxymethylfurfural). (Nagamori, dkk, 2004)

Jika dibandingkan hasil analisa DNS untuk ongkok yang mengalami proses hidrotermal dan sonikasi, gula pereduksi yang dihasilkan rata-rata lebih besar proses hidrotermal. Hal tersebut dikarenakan untuk kedua komponen penyusun pati sudah terdegradasi semua, dapat dibuktikan dari analisa SEM yang akan dilakukan selanjutnya.

#### **IV.4. Kombinasi proses Sonikasi dengan proses Hidrotermal**

Proses ini bertujuan untuk memperoleh produk glukosa dengan konsentrasi yang tinggi. Diharapkan dengan proses kombinasi ini bisa mengoptimalkan degradasi ongkok. Proses hidrotermal dilakukan pada tekanan 100 bar dan 150 bar dengan suhu operasi 120°C. Ongkok yang telah dilakukan proses sonikasi dengan waktu 60 menit diambil sebanyak 16 ml dan dimasukkan kedalam reaktor dan dilakukan hidrotermal sesuai dengan suhu dan waktu reaksi yang ditentukan.

Produk hasil proses hidrotermal yaitu berupa larutan dan padatan. Padatan yang tersisa merupakan padatan yang masih belum terdegradasi. Proses selanjutnya larutan dan padatannya perlu dipisahkan dengan sentrifus. Larutan yang dihasilkan selanjutnya di analisa secara kualitatif dengan menggunakan metode DNS.



Gambar IV.4. Hasil analisa DNS, proses kombinasi Sonikasi dan Hidrotermal pada 100bar dan 150 bar berbagai waktu.

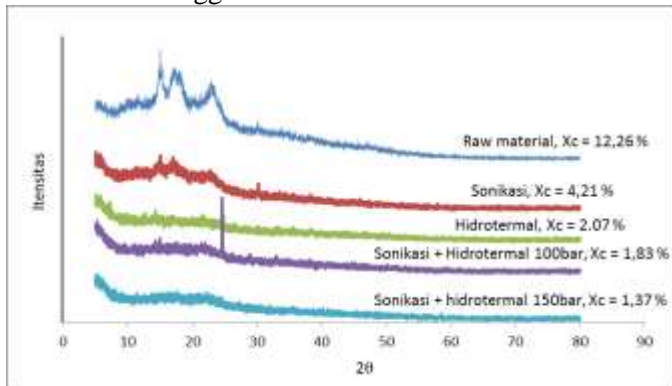
Hasil analisa DNS pada gambar IV.4 menunjukkan kandungan glukosa pada kombinasi sonikasi dan hidrotermal 100 bar dan 150 bar. Dari gambar menunjukkan pada proses sonikasi dan hidrotermal 100 bar didapatkan konsentrasi glukosa tertinggi dengan waktu 30 menit sebesar 4,080407 mg/ml. akan tetapi pada sonikasi+hidrotermal 150 bar konsentrasi glukosa yang dihasilkan rata-rata sebesar 2,724839 mg/ml.

Dari proses yang telah dilakukan proses kombinasi sonikasi dengan hidrotermal menunjukkan bahwa proses degradasi yang terjadi pada ongkok cukup besar. Hal tersebut terjadi akibat daerah kristalin dari ongkok yang semakin amorf, dibuktikan dari analisa XRD sehingga menyebabkan degradasi semakin mudah dan didapatkan hasil konsentrasi gula pereduksi semakin besar. Lebih besar dari gula pereduksi yang dihasilkan dari proses baik hanya sonikasi maupun hidrotermal.



#### IV.4. Analisa XRD

Analisa ini bertujuan untuk mengetahui kristalinitas dari suatu bahan. Metode ini dilakukan dengan menghitung nilai dari puncak dan lebar puncak grafik. Dari sini kita dapat menghitung komposisi fasa penyusun material. Dibawah ini merupakan analisa XRD dari onggok.



Gambar IV.5. Hasil analisa XRD dari Onggok.

Hasil analisa XRD pada Onggok untuk mengetahui suatu metode analisa yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Di dapat nilai xc pada onggok yang belum mengalami proses degradasi adalah 12.26%. Dibandingkan dengan proses sonikasi yang mengalami penurunan xc yang cukup jauh yaitu 4.20%. Hal ini menunjukkan bahwa proses Sonikasi pada onggok sangat berpengaruh pada penurun kristalitasnya karena onggok yang memiliki komponen terbanyak adalah pati. Proses sonikasi dapat memecah dan merusak butiran pati akibat dari jatuhnya gelembung kavitasi yang menyebabkan tekanan tinggi dan

kecepatan lokal tinggi di sekitar lapisan cairan, sehingga menyebabkan gaya gesek yang dapat merusak butiran pati (jambrak et al., 2010). Sehingga daerah kristalin pada onggok akan menjadi lebih amorf akibat proses sonikasi. Daerah yang lebih amorf akan mempermudah degradasi pada proses hidriotermal (Sasaki dkk, 2003).

Pada proses hidrotermal nilai xc semakin turun yaitu 2.07%, tidak hanya amilosa yang terdegradasi tetapi amilopektin mulai terdegradasi dan selulosa yang berada di onggok mulai berubah strukturnya menjadi amorf. Hal itu terjadi karena pada proses hidrotermal energi yang digunakan untuk mendegradasi onggok semakin besar dibanding dengan proses sonikasi, penggunaan air sebagai media hidrolitik bertujuan memanfaatkan ion  $H^+$  dan  $OH^-$  untuk memotong ikatan pada rantai selulosa. (Nagamori, dkk, 2004).

Hal itu terjadi karena pada proses hidrotermal energi yang digunakan untuk mendegradasi onggok semakin besar dibanding dengan proses sonikasi, penggunaan air sebagai larutan bertujuan memanfaatkan  $H_2$  untuk memotong ikatan pada rantai selulosa. Sehingga proses hidrotermal mampu membuat onggok semakin amorf sehingga mudah terpotong.

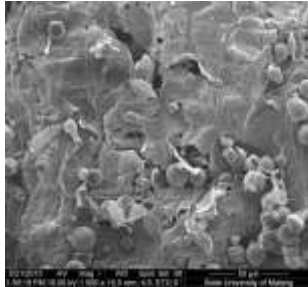
Kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal bertujuan untuk meningkatkan konsentrasi glukosa yang dihasilkan. Dimana proses kombinasi menghasilkan konsentrasi glukosa lebih tinggi dibandingkan proses sendiri-sendiri (Audrey Hernoux dkk., 2013). Hasil XRD proses kombinasi pada tekanan 100 bar mengakibatkan struktur kristalin onggok semakin turun dibandingkan dengan sonikasi saja dan hidrotermal saja yaitu nilai xc = 1,82%. Pada hasil selanjutnya dengan kenaikan tekanan sebesar 150 bar, struktur kristalin onggok menjadi 1,37%.

Dari analisa XRD dapat disimpulkan bahwa proses kombinasi sonikasi dengan hidrotermal mengakibatkan struktur

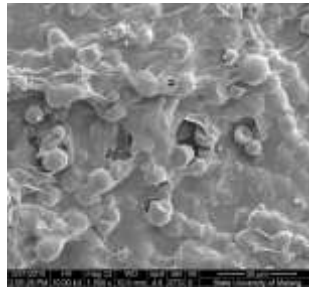
kristalin yang ada di dalam onggok mengalami penurunan. Semakin besar tekanan yang diberikan mengakibatkan struktur kristalin dari onggok semakin menurun.

#### IV.5. Analisa SEM

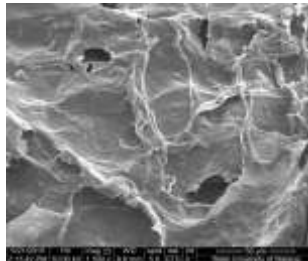
Analisa ini dilakukan bertujuan untuk mengetahui perbedaan morfologi (struktur) onggok. Baik yang tanpa mengalami proses, dan yang mengalami proses sonikasi, hidrotermal dan kombinasi sonikasi hidrotermal.



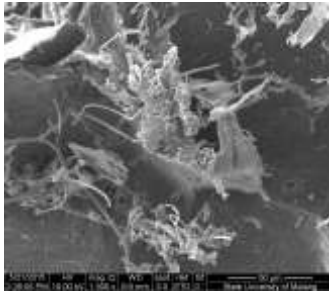
(a)



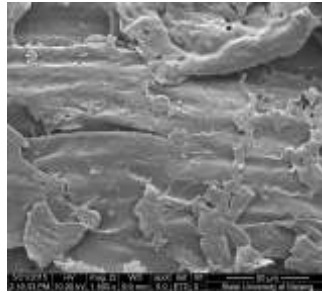
(b)



(c)



(d)



(e)

Gambar IV.6. Hasil Analisa SEM dari Onggok: (a) Sampel onggok perbesaran 1500 kali, (b) Sampel onggok dengan proses sonikasi ( $40^{\circ}\text{C}$ , 60 menit) perbesaran 1500 kali, (c) Sampel onggok dengan proses hidrotermal ( $120^{\circ}\text{C}$ , 100bar, 60 menit) perbesaran 1500 kali, (d) Sampel onggok dengan proses sonikasi ( $40^{\circ}\text{C}$ , 60 menit) dan proses hidrotermal ( $120^{\circ}\text{C}$ , 100bar, 60 menit) perbesaran 1500 kali, (e) Sampel onggok dengan proses sonikasi ( $40^{\circ}\text{C}$ , 60 menit) dan proses hidrotermal ( $120^{\circ}\text{C}$ , 150bar, 60 menit) perbesaran 1500 kali.

Hasil analisa SEM menunjukkan bahwa proses Sonikasi membuat pati yang ada didalam onggok menempel dan terperangkap pada fiber, hal itu terlihat pada (gambar b). Proses sonikasi pada onggok mengakibatkan amilosa terdegradasi menjadi glukosa karena mempunyai struktur lebih amorf dari pada komponen penyusun lainnya dari onggok. Sedangkan amilopektin yang mempunyai ikatan lebih kuat hanya mengalami *swelling* (mengembang).

Terlihat pada (gambar c) dimana butiran pati terjadi proses pengikisan yang menyerang permukaan onggok akibat prosres Hidrotermal (Audrey Hernoux dkk., 2013). Karena proses

hidrotermal yang menggunakan suhu tinggi dan tekanan tinggi mengakibatkan amilosa dan amilopektin terdegradasi semua. Sedangkan untuk selulosa, terdegradasi sebagian karena ikatan dari selulosa lebih kuat dari pada amilopektin. Pada proses kombinasi 100 bar analisa SEM menunjukkan selulosa yang berada pada ongkok mengalami pemotongan, terlihat pada (gambar d) lapisan permukaan ongkok menjadi berserat. Perbandingan perbedaan tekanan pada 150 bar (gambar e) lapisan permukaan ongkok sudah lagi tidak berserat melainkan lapisan yang terpotong-potong dan menumpuk.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **V.1. KESIMPULAN**

1. Analisa XRD menunjukkan laju penurunan kristalinitas terhadap onggok (12.26%) dan yang telah diproses sonikasi (4.20%), hidrotermal (2.07%), kombinasi sonikasi dan hidrotermal 100 bar (1.82%), kombinasi sonikasi dan hidrotermal 150 bar (1.37%)
2. Analisa SEM menunjukkan perubahan dari struktur morfologi onggok, baik yang mengalami proses sonikasi, hidrotermal, maupun kombinasi sonikasi dan hidrotermal.
3. Analisa DNS menunjukkan terbentuk kosentrasi glukosa untuk proses sonikasi pada 30 menit terbesar pada saat 30 menit. Setelah 30 menit itu kosentrasi glukosa yang dihasilkan semakin menurun karena semakin banyaknya amilosa yang dihasilkan
4. Proses hidrotermal selama 50 menit menunjukkan konsentrasi glukosa yang terbentuk sebesar 4.090128 mg/mL. Semakin tinggi tekanan yang diberikan glukosa rata-rata yang dihasilkan semakin besar.
5. Kondisi terbaik untuk menghasilkan gula pereduksi untuk proses sonikasi diperoleh pada kondisi waktu sonikasi 30 menit; proses hidrotermal 50 menit, dan kombinasi sonikasi hidrotermal untuk 100bar pada 30menit sedangkan untuk 150 bar pada 50 menit

#### **V.2. SARAN**

1. Perlu dilakukan analisa lebih lanjut untuk mengetahui degradasi lanjutan yang terbentuk dari proses degradasi onggok.
2. Perlu adanya studi lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh fisik dan kimia pada proses degradasi onggok.

## DAFTAR PUSTAKA

- Arai, K, . 2002. *“Supercritical Fluid Molecular Interaction, Physical Properties and New Application.”* Springer, Berlin.
- Caesaria M. A. and Belvanita N.. 2011. *“Pengaruh Sonikasi sebagai Perlakuan Awal pada Degradasi Selulosa untuk Memperoleh Oligosakarida dengan Metode Hidrotermal”*. Sripsi Teknik Kimia ITS, Surabaya.
- Cantero D. A., Bermejo M. D., Cocero M. J.. 2012. *“High Glucose Selectivity in Pressurized Water Hydrolysis of Cellulose Using Ultra-Fast Reactors”*. Bioresource Technology.
- Feng L. dan Chen Z.. 2008. *“Research Progress on Dissolution and Functional Modification of Cellulose in Ionic Liquids”*. J Mol Liq. 142, 1-5.
- Kruse A., E. Dinjus. 2007. *“Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions.”* Journal of Supercritical Fluids, Vol. 39, 362-380.

- Minowa T., Zhen F., Ogi T.. 1998. “*Cellulose Decomposition in Hot Compressed Water with Alkali or Nickel Catalyst*”. The Journal of Supercritical Fluids. 13, 253-259.
- Novi E. M.. 2014. “*Pengaruh Penggunaan Cairan Ionik untuk Degradasi Selulosa menjadi Glukosa dan Oligosakarida Menggunakan Metode Hidrotermal dengan Perlakuan Awal Sonikasi*”. Tesis: Jurusan Teknik Kimia.
- Sakaki T., M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, N. Hayashi. 1996. “*Reaction Model of Cellulose Decomposition in Near-critical Water and Fermentation of Products*”. Bioresource Technology 58, 197-202.
- Sasaki M., Adschiri T., Arai K.. 2004. “*Kinetics of Cellulose Conversion at 25 MPa in Sub- and Supercritical Water*”. AIChE. Vol. 50, No. 1.
- Smith. J.M. 1996. “*Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 5th edition*”. New York: McGraw Hill.
- Underwood, A.L. 2001. “*Analisa Kimia Kuantitatif*.” Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama.



- Widjaja, Arief. 2009, “Aplikasi Bioteknologi pada Industri Pulp dan Kertas”, itspress, Surabaya.
- Zhao H., Kwak J. H., Zhang Z. C., Brown H. M., Arey B. W., Holladay J. E.. 2007. “ *Studying Cellulose Fiber Structure by SEM, XRD, NMR, and Acid Hydrolysis*”. Carbohydrate Polymers. 68, 235-241.
- Zhang S., Li F. X., Yu J., Hsieh Y. L.. 2010. “*Dissolution Behaviour and Solubility of Cellulose in NaOH Complex Solution*”. Carbohydrate Polymer. 81, 668-674.

## APPENDIKS A

1. Pembuatan larutan onggok-aquades.  
Larutan onggok-aquades dibuat sebanyak 500 ml.
  - a. Membuat larutan onggok dengan perbandingan 20% w/v  
Onggok = 25 gram  
Volume total = 500 ml  
Jadi, larutan onggok dibuat dengan 25 gram onggok ditambahkan aquades hingga 500 ml.
2. Analisa DNS.
  - 2.1 Pembuatan reagen DNS:
    - a. Membuat larutan DNS dengan melarutkan 1 gram DNS kedalam 50 ml aquades.
    - b. Membuat larutan NaOH dengan melarutkan 1,6 gram NaOH kedalam 15 ml aquades.
    - c. Mencampurkan ke 2 larutan kedalam 100 ml labu ukur dan memanaskan kedalam water bath padasuhu 45°C hingga homogen.
    - d. Menambahkan 30 gram potassium sodium tartrat dan menambahkan aquades hingga volume 100 ml.
  - 2.2 Proses pengenceran standart glukosa:
    - a. Membuat larutan induk dengan menimbang 50 mg glukosa dan menambahkan air 50 ml.
    - b. Melakukan pengenceran dengan konsentrasi 0,05 mg/ml sampai 0,5 mg/ml dengan interval 0,05 mg/ml dalam 10 ml.
  - 2.3 Membuat kurva kalibrasi:
    - a. Mengambil larutan standart glukosa sebanyak 1 ml pada masing-masing konsentrasi dan memasukkan kedalam tabung reaksi.
    - b. Menambahkan reagen DNS sebanyak 3 ml.
    - c. Memanaskan pada suhu 100°C selama 10 menit.
    - d. Mendinginkan secara mendadak dalam air es.
    - e. Menambahkan aquades sebanyak 2 ml.

- f. Membaca absorbansi dengan panjang gelombang 506 nm pada setiap konsentrasi.
- g. Membuat kurva kalibrasi konsentrasi vs absorbansi untuk mendapatkan persamaan linier yang akan digunakan untuk menentukan konsentrasi glukosa.

### 3. Analisa Chesson.

#### 3.1 Menyiapkan peralatan.

- a. Menyalakan heater (jaket heater) dan thermocouple.
- b. Menyalakan pump condenser.
- c. Memasukkan larutan kedalam labu leher tiga 1000 ml.

#### 3.2 Tahap 1:

- a. Menimbang ongkok sebanyak 1 gram dan menambahkan aquades sebanyak 150 ml.
- b. Memanaskan larutan dengan suhu 100°C selama 2 jam.
- c. Mencuci padatan yang telah dipanaskan dengan aquades hangat hingga hasil saringan jernih.
- d. Mengoven padatan yang telah tersaring hingga beratnya konstan.

#### 3.3 Tahap 2:

- a. Menambahkan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N sebanyak 150 ml pada padatan yang dihasilkan tahap 1.
- b. Memanaskan larutan dengan suhu 100°C selama 2 jam.
- c. Mencuci padatan yang telah dipanaskan dengan aquades hangat hingga hasil mencapai PH netral.
- d. Mengoven padatan yang telah tersaring hingga beratnya konstan.

#### 3.4 Tahap 3:

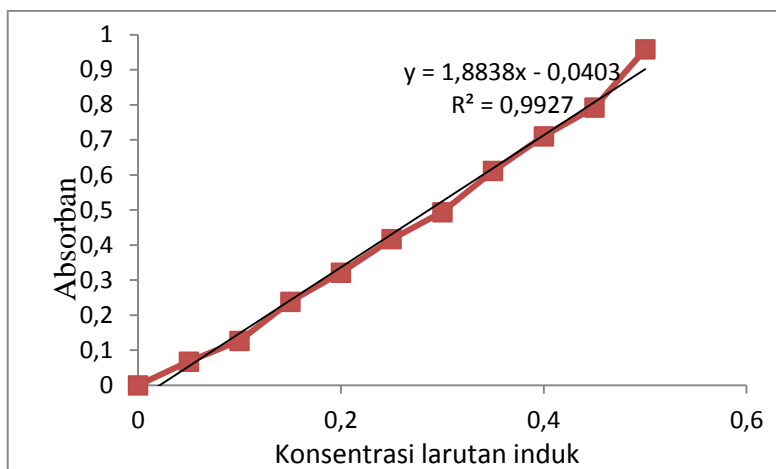
- a. Merendam padatan yang dihasilkan tahap 2 dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72% selama 4 jam.
- b. Menambahkan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N sebanyak 150 ml.

- c. Memanaskan larutan dengan suhu 100°C selama 2 jam.
- d. Mencuci padatan yang telah dipanaskan dengan aquades hangat hingga hasil mencapai PH netral.
- e. Mengoven padatan yang telah tersaring hingga beratnya konstan.
- f. Memasukkan padatan kedalam furnace dengan suhu 600°C selama 4 jam.
- g. Menimbang padatan yang dihasilkan.

Contoh:

Tabel A.1. Nilai absorbansi pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi (mg/ml)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi rata-rata
0	0	0	0
0.05	0.033	0.10172	0.06736
0.1	0.092	0.16168	0.12684
0.15	0.177	0.29914	0.23807
0.2	0.274	0.36886	0.32143
0.25	0.388	0.44596	0.41698
0.3	0.501	0.48686	0.49393
0.35	0.603	0.61964	0.61132
0.4	0.679	0.74191	0.710455
0.45	0.774	0.81061	0.792305
0.5	0.899	1.0176	0.9583



Tabel A.2. Contoh hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk proses sonikasi.

Waktu (menit)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi rata-rata	Konsentrasi (mg/ml)
20	0.18097	0.18096	0.180965	0.117456736
30	0.41177	0.424	0.417885	0.243223803
40	0.15085	0.1478	0.149325	0.100660898
50	0.19835	0.20936	0.203855	0.129607708
60	0.23578	0.23585	0.235815	0.146573415

Contoh perhitungan:

Persamaan garis linier:

$$y = 1.8838x - 0.0403$$

Absorbansi rata-rata pada 20 menit = 0.180965, maka:

$$0.180965 = 1.8838x - 0.0403$$

$$0.180965 + 0.0403 = 1.8838x$$

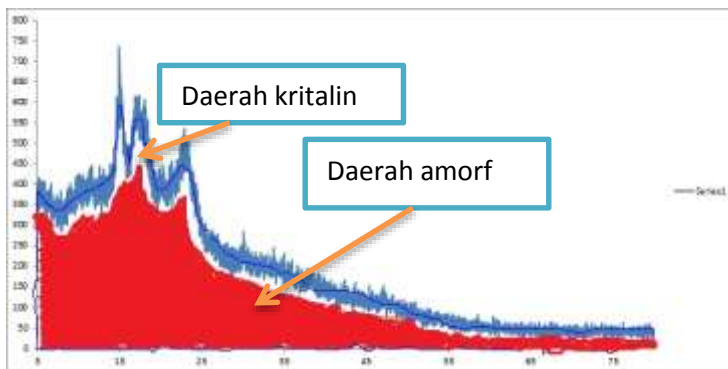
$$x = 0.117456736 \text{ mg/ml}$$

Tabel A.3. Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk proses sonikasi, hidrotermal, sonikasi + hidrotermal 100 bar, sonikasi + hidrotermal 150 bar.

Waktu (menit)	Sonikasi	Hidrotermal	S + H 100bar	S + H 150bar
20	0,11746	0,09046	0,08584	0,11615
30	0,24322	0,15471	0,18506	0,11984
40	0,10066	0,09081	0,07406	0,12199
50	0,12961	0,18553	0,09158	0,14004
60	0,14657	0,11376	0,07984	0,09120

#### 4. Analisa XRD

Contoh penentuan CRI (Crystallinity index) untuk raw material



$$\begin{aligned}
 \text{Kristalinitas} &= (\text{Luasan daaerah Kristal} / \text{Luasan total}) \times 100\% \\
 &= ((\text{Luasan total} - \text{Luasan Amorf}) / \text{Luasan total}) \times 100\% \\
 &= ((1638.4 - 1453) / 1638.4) \times 100\% \\
 &= 11.32\%
 \end{aligned}$$

**Tabel A.4 Hasil perhitungan XRD untuk berbagai macam proses dengan waktu selama 60 menit.**

Keterangan	luasan total			rata2	Luasan amorf				luasan kristalin	% Kristalinitas
	1	2	3		1	2	3	Rata2		
raw material	1638.166	1638.338	1638.778	1638.427	1451.959	1458.399	1448.573	1452.977	185.4503333	11.32
Sonikasi 60menit	1491.037	1481.747	1486.696	1486.493	1442.804	1423.574	1436.006	1434.128	52.36533333	3.75
Hidrotermal 60 menit	1424.257	1421.667	1416.543	1420.822	1394.337	1388.172	1391.551	1391.353	29.4691	2.07
S+H 100bar 60menit	1441.918	1441.333	1439.547	1440.933	1418.964	1420.465	1418.931	1419.453	21.47933333	1.49
S+H 150bar 60menit	1470.101	1476.169	1479.019	1475.096	1456.408	1449.69	1458.489	1454.862	20.23406667	1.37

**Table A.5. Hasl perhitungan analisa chesson**

No	Komponen	% Komposisi			
		Selulosa	Hemiselulosa	Lignin	Pati
1	Raw material	40.89	13.94	0.2302	44.9398



Keterangan:

- a. Bahan awal = 1 gram
- b. Tahap 1 = 0,5596 gram
- c. Tahap 2 = 0,4202 gram
- d. Tahap 3 = 0,0113 gram
- e. Furnace = 0,008998 gram

$$\begin{aligned}\text{Kadar selulosa} &= (c-d) \times 100\% \\ &= (0,4202-0,0113) \times 100\% \\ &= 40,89 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Kadar hemiselulosa} &= (b-c) \times 100\% \\ &= (0,5596-0,4202) \times 100\% \\ &= 13,94 \%\end{aligned}$$

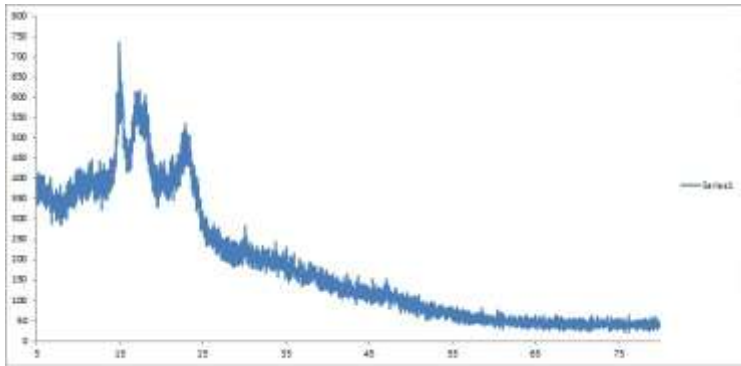
$$\begin{aligned}\text{Kadar lignin} &= (d-e) \times 100\% \\ &= (0,0113-0,008998) \times 100\% \\ &= 0,23 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Kadar pati} &= 100 - (\text{selulosa} + \text{hemiselulosa} + \text{lignin}) \\ &= 100 - (40,89 + 13,94 + 0,23) \\ &= 44,94 \%\end{aligned}$$

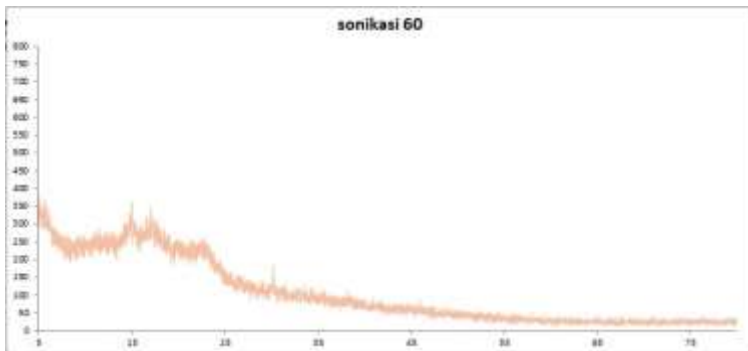
# APPENDIKS B

## B.1 Analisa XRD

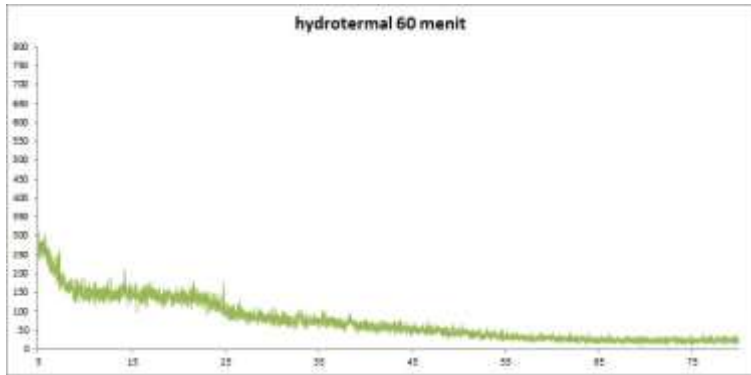
### B.1.1. Onggok murni



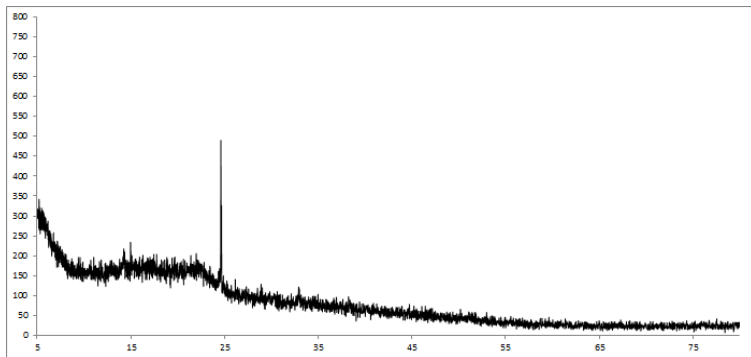
Gambar B.1.1 Grafik XRD untuk ongkok murni



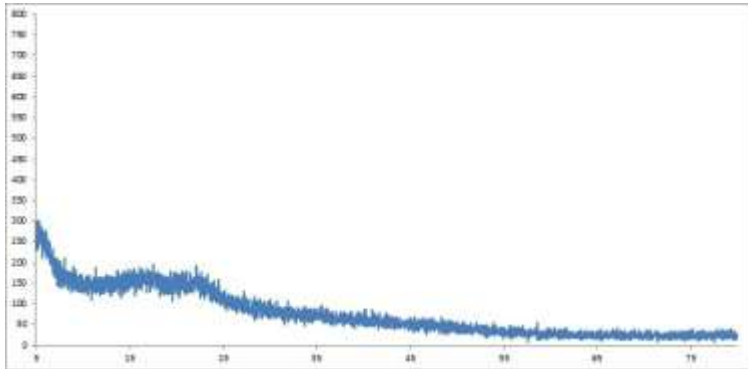
Gambar B.1.2. Grafik XRD untuk ongkok setelah mengalami sonikasi 60 menit



Gambar B.1.3. Grafik XRD untuk ongkok yang mengalami proses hidrotermal 60menit



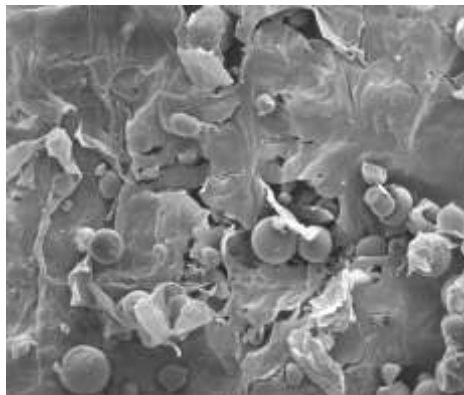
Gambar B.1.4. Grafik XRD untuk ongkok yang mengalami proses kombinasi sonikasi dan hidrotermal  
p=100bar dan t=60 menit



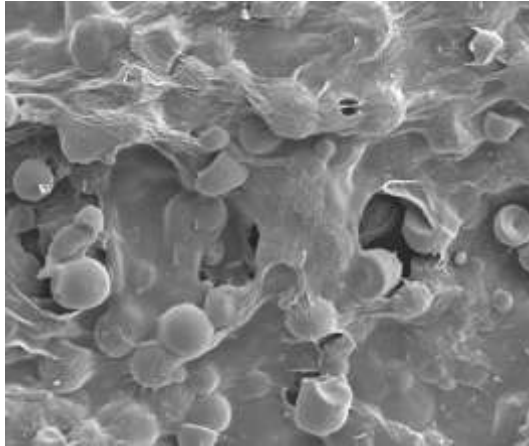
Gambar B.1.5 Grafik XRD untuk ongkok yang mengalami proses kombinasi sonikasi dan hidrotermal

p=150bar dan t=60 menit

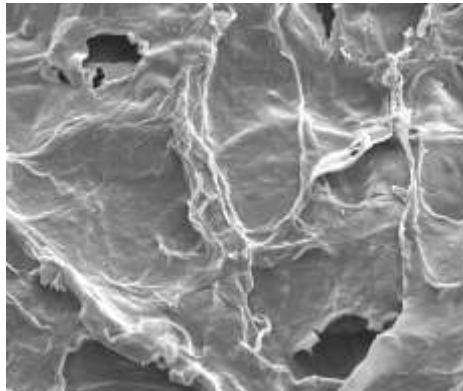
## B.2. Analisa SEM (*scanning electron mikroskopis*)



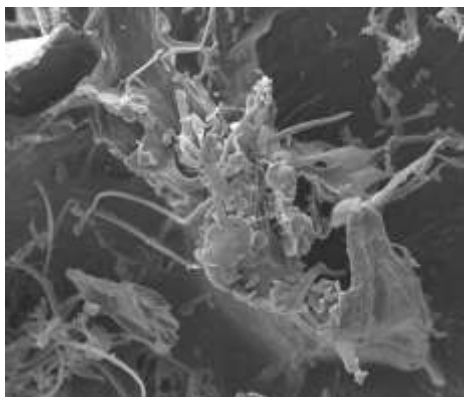
Gambar B.2.1. Analisa SEM (*scanning electron mikroskopis*) Raw material



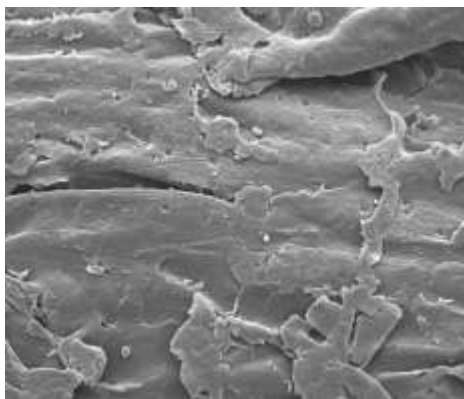
Gambar B.2.1. Analisa SEM (*scanning electron mikroskopis*)  
sonikasi 60 menit



Gambar B.2.3 Analisa SEM (Scanning Electron Mikroskopis)  
Hidrotermal 60 menit



Gambar B.2.4. Analisa SEM (*scanning electron mikroskopis*)  
sonikasi + hidrotermal 100 bar 60 menit



Gambar B.2.4. Analisa SEM (*scanning electron mikroskopis*)  
sonikasi + hidrotermal 150 bar 60 menit

## **BIODATA PENULIS**

### **Rendy Dwi Marta C**



Penulis dilahirkan di Sidoarjo, 10 April 1991 dan merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Mergosari II, SMPN 1 Krian, dan SMAN 1 Sooko Setelah lulus dari SMAN 1 Sooko pada tahun 2009, penulis mengikuti seleksi masuk

Program Diploma 3 Politeknik Negeri Malang dengan mengambil jurusan Teknik Kimia. Setelah lulus dari program Diploma III ITS pada tahun 2012, penulis melanjutkan studinya di S1 Teknik Kimia ITS pada tahun 2013. Penulis juga melibatkan diri dalam bidang organisasi keolahragaan sebagai ketua volley smansasoodx. Penulis pernah melakukan Kerja Praktek di PT. Petrokimia Gresik, Tbk. Gresik - Jawa Timur.

Email : [martarendy@gmail.com](mailto:martarendy@gmail.com)

### **Sonny Cahyadi**



Penulis dilahirkan di Tulungagung, 8 Juli 1991 dan merupakan anak ketiga dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN 1 Campurdarat, SMPN 1 Campurdarat, dan SMAN 1 Pakel Setelah lulus dari SMAN 1 Pakel pada tahun 2009, penulis mengikuti seleksi masuk Program Diploma 3 Politeknik Negeri Malang dengan mengambil jurusan Teknik Kimia. Setelah lulus dari program Diploma III ITS pada tahun 2012, penulis melanjutkan studinya di S1 Teknik Kimia ITS pada tahun 2013. Penulis juga melibatkan diri dalam bidang organisasi keolahragaan di POLINEMA. Penulis pernah melakukan Kerja Praktek di PT. Petrokimia Gresik, Tbk. Gresik - Jawa Timur.

Email : [sonny\\_c@ymail.com](mailto:sonny_c@ymail.com)